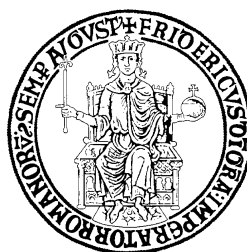


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Tesi di dottorato

*Dottorato di Ricerca in
Ingegneria dei Materiali e delle Strutture
XX° Ciclo
2004-2007*

***PROPRIETÀ DI TRASPORTO ELETTRICO IN
SISTEMI MICRO E NANOCOMPOSITI IN
FUNZIONE DEL CAMPO MAGNETIZZANTE***

Tutor

Ch. mo Prof. L. Lanotte

Dottorando

Carlo Campana

Coordinatore

Ch. mo Prof. D. Acierno

SOMMARIO

<i>Introduzione</i>	1
1 <i>Elastoresistenza e Magnetoresistenza</i>	6
1.1 ELASTORESISTENZA	6
1.2 MAGNETORESISTENZA	10
1.2.1 MAGNETORESISTENZA ORDINARIA	11
1.2.2 MAGNETORESISTENZA ANISOTROPA	14
1.2.3 MAGNETORESISTENZA GIGANTE	17
1.2.4 MAGNETORESISTENZA GIGANTE IN MATERIALI NANOGRANULARI	23
1.2.5 MAGNETORESISTENZA TUNNELING	24
1.2.6 MAGNETORESISTENZA BALLISTICA	27
1.2.5 MAGNETORESISTENZA COLOSSALE	28
1.3 APPLICAZIONI TECNOLOGICHE DELLA MAGNETORESISTENZA	32
Bibliografia cap. 1	39
2 <i>Materiali microcompositi elastoresistivi</i>	42
2.1 NOTE INTRODUTTIVE	42
2.2 MATERIALI COMPOSITI POLIMERICI	44
2.3 PROPRIETA' ELETTRICHE DEI MATERIALI COMPOSITI	50
2.3.1 PARTICELLE ISOLATE E PARTICELLE INTERAGENTI	54
2.3.2 RANDOM CLOSE PACKING	56
2.3.3 RETICOLI DI PERCOLAZIONE	62
2.4 PRODUZIONE DEI MATERIALI COMPOSITI ELASTORESISTIVI	65
2.5 APPARATO SPERIMENTALE PER MISURE DI ELASTORESISTIVITA'	71
2.6 RISULTATI E DISCUSSIONE	72
2.7 MAGNETORESISTENZA IN MATERIALI ELASTORESISTIVI	88
Bibliografia cap. 2	94
3 <i>Nanocompositi magnetoresistivi</i>	100
3.1 NOTE INTRODUTTIVE	100
3.2 MATERIALI MAGNETICI NANOSTRUTTURATI	102
3.2.1 MORFOLOGIE E GEOMETRIE IN MATERIALI MAGNETICI NANOSTRUTTURATI	105

3.3	SPUTTERING	108
3.4	ABLAZIONE LASER PULSATA.....	112
3.5	DEPOSIZIONE LASER PULSATA AL FEMTOSECONDO.....	116
3.6	PRODUZIONE FILM SOTTILI NANOGRANULARI Ni-Si	121
3.6.1	ANALISI COMPOSIZIONALE, MORFOLOGICA, STRUTTURALE	123
3.6.2	PROPRIETA' MAGNETICHE	130
3.6.3	CARATTERIZZAZIONE MAGNETORESISTIVA	137
3.7	PRODUZIONE FILM SOTTILI NANOGRANULARI Co-Cu	147
3.7.1	ANALISI MORFOLOGICA E STRUTTURALE.....	148
3.7.2	PROPRIETA' MAGNETICHE	152
3.7.3	CARATTERIZZAZIONE MAGNETORESISTIVA	156
3.8	PRODUZIONE FILM SOTTILI NANOGRANULARI Fe-AG.....	165
3.8.1	ANALISI MORFOLOGICA	166
3.8.2	PROPRIETA' MAGNETICHE	169
3.8.3	CARATTERIZZAZIONE MAGNETORESISTIVA	172
3.9	COMPARAZIONE CON FILM SOTTILI Fe-AG PRODOTTI PER PSD	175
	Bibliografia cap. 3.....	180
4	<i>Conclusioni e prospettive</i>	186
4.1	MATERIALI MICROCOMPOSITI ELASTORESISTIVI.....	186
4.2	NANOCOMPOSITI MAGNETORESISTIVI.....	187
	Bibliografia cap. 4.....	191
	<i>Appendice: Tecniche utilizzate</i>	192
A.1	DIFFRAZIONE A RAGGI X	192
A.2	MICROSCOPIA A SCANSIONE DI FORZA	195
A.3	APPARATO PER MISURE MAGNETOMETRICHE E DI MAGNETOTRASPORTO	199
	Bibliografia appendice	202

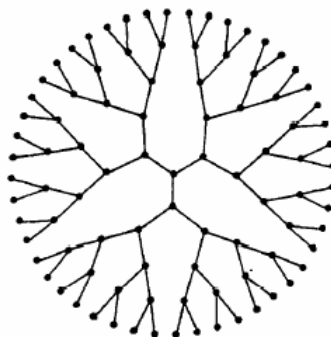
RINGRAZIAMENTI

Si desidera sentitamente ringraziare innanzitutto e concordemente il Dott. Vincenzo Iannotti ed il Dott. Giovanni Ausanio – binomio di inscindibile competenza scientifica e di rara umanità - per gli utili suggerimenti, le intense e costruttive discussioni in tema e, perché no, fuori tema, il talvolta risolutivo intervento nei momenti più bui ed intricati delle variegata fasi dell'attività di laboratorio, oltre che, naturalmente, per l'incitamento e il sostegno sempre manifestatomi. L'amicizia da loro concessami - e che auspico vorranno continuare a concedermi – ha certamente reso più lievi questi anni di intenso studio.

Al Prof. Salvatore Amoroso è rivolta la mia riconoscenza per la costante disponibilità manifestatami.

Un particolare ringraziamento ha da essere esternato nei confronti del Dott. Gianrico Lamura per la pazienza e la dedizione con la quale si è profuso nel veicolarmi parte del proprio vasto bagaglio di conoscenze sperimentali e di pratica di laboratorio, ed all'Ing. Nicola Marrocco per il contributo tecnologico-realizzativo donatomi.

Profonda gratitudine mi lega infine al Prof. Luciano Lanotte, senza il cui supporto e ispirazione questo lavoro di tesi non avrebbe potuto nascere ed espletarsi.



I n t r o d u z i o n e

*Die Neigung des Menschen,
kleine Dinge wichtig zu nehmen,
hat sehr viel Großes herforgebracht.*

*La tendenza umana
a riguardare le piccole cose come importanti
ha prodotto molte grandi cose.*

Georg Christoph Lichtenberg (1742-1799)

Il presente lavoro di tesi si occupa dello studio delle proprietà di trasporto elettrico in materiali compositi in cui le interazioni conduttive tra micro- e nanoparticelle in essi presenti dipendano da deformazioni e/o campi magnetici indotti dall'esterno. Lo studio di questi materiali si rivolge sia alla comprensione dei meccanismi fondamentali che ne governano le proprietà, sia alla loro ottimizzazione per l'applicazione in sistemi microelettromeccanici (MEMS – Micro Electro Mechanical Systems), in qualità di sensori e/o attuatori, o per l'impiego nella tecnologia del data-storage e della registrazione magnetica. I compositi oggetto d'investigazione appartengono a due tipologie principali:

- I) compositi costituiti da microparticelle metalliche in matrice elastica;
- II) film nanogranulari metallici a più elementi componenti frammisti (conduttore/semiconduttore, conduttore magnetico/conduttore non magnetico).

Ciascuno di tali gruppi di compositi ha dato origine ad un percorso di approfondimento e sviluppo che, sebbene distinto, confluisce nel medesimo tentativo di comprensione dei processi fisici che regolano molte delle proprietà di quei sistemi in cui fortissima è la competizione tra interazioni e disordine.

Per quanto concerne il primo gruppo di compositi, lo sviluppo dell'attività ha tratto impulso dall'esperienza già consolidata del gruppo di ricerca in Magnetismo attivo presso la sede di Ingegneria del Dipartimento di Scienze Fisiche della Università di Napoli "Federico II" e collegato all'Istituto Nazionale di Fisica della Materia (INFN). Studi eseguiti da tali ricercatori hanno condotto alla preparazione di sistemi eterogenei costituiti

da microparticelle magnetiche in una matrice elastica non magnetica¹, sviluppando sia i modelli che la sperimentazione sulle proprietà *elastomagnetiche* di tali compositi. Infatti, le proprietà elastiche della matrice determinano accoppiamenti “non convenzionali” tra deformazione e magnetizzazione: quando è applicata una compressione, in presenza di un alto campo di magnetizzazione, quindi in prossimità della saturazione, risulta evidente l'importanza dell'incremento della densità di particelle magnetiche; mentre, se il campo magnetizzante è piccolo, al di sotto di circa 1/4 del campo di saturazione, risulta preminente l'effetto della deformazione della matrice elastica sull'orientazione delle particelle e la conseguente variazione dell'intensità della magnetizzazione. Tale peculiare comportamento è stato denominato effetto *elastomagnetico*, ed è stato anche determinato il campo di soglia, funzione della concentrazione di particelle, che separa la preminenza dell'uno o dell'altro dei meccanismi descritti. Nel contempo sono state studiate, anche a basse temperature, le proprietà magneto-conduttive di materiali costituiti da particelle in matrici polimeriche rigide², ravvisando, al variare della concentrazione della carica conduttiva, un comportamento fisico di transizione da isolante a conduttore. Sulla scorta di un atteso accoppiamento - funzione della percentuale di carica conduttiva presente nel composito - di effetti elastici ad effetti conduttivi, ci si è mossi nella prima parte del lavoro di tesi per centrare alcuni aspetti preminenti:

- 1) uno studio attento della fisica di base dei processi di conduzione elettrica nei materiali eterogenei costituiti da particelle conduttive uniformemente disperse in una matrice non conduttiva;
- 2) la produzione e caratterizzazione di un materiale innovativo costituito da microparticelle conduttive in una matrice elastomerica non conduttiva, con il preciso intento di dimostrare come, in presenza di condizioni iniziali vicine alla soglia percolativa, una deformazione del materiale possa controllare una netta transizione tra fase non conduttiva e fase conduttiva; di seguito detto effetto verrà denominato *elastoresistivo* e, avendo conseguito l'obiettivo di dimostrarlo sperimentalmente, i materiali compositi studiati saranno chiamati *elastoresistivi*;

¹ L. Lanotte, G. Ausanio, V. Iannotti, G. Pepe, G. Carotenuto, P. Netti, L. Nicolais – *Magnetic and magnetoelastic effects in a composite material of Ni microparticles in a silicone matrix* – Phys. Rev. B, 63 (2001) 54438.

- 3) la produzione e caratterizzazione di un materiale innovativo costituito da una matrice elastomerica in cui sono uniformemente disperse particelle micrometriche ferromagnetiche così da realizzare un composito in cui le proprietà elastiche si correlino alle proprietà magnetiche ed alla capacità di conduzione elettrica, al fine di ottenere un materiale elasto-magneto-resistivo nel quale siano contemporaneamente attivi effetti sia elastoresistivi che magnetoresistivi.

Naturalmente, trattandosi di uno studio su una nuova classe di compositi, esso intende riferirsi ai soli aspetti fondamentali dei nuovi fenomeni, predetti e verificati, relativi all'accoppiamento tra proprietà di trasporto elettrico, deformazione meccanica e proprietà magnetiche. Al fine di evidenziare il ruolo svolto dalla diversa percentuale volumetrica di particelle conduttive e mettere in luce la differente efficacia di una deformazione esterna che vari questa stessa percentuale in modo controllato, si è costruito uno specifico apparato sperimentale che permette di sottoporre i campioni a deformazioni assiali finite e contemporaneamente opera misure di proprietà di trasporto elettrico ed elastoresistive. Si è inoltre cercato di porre in rilievo l'incidenza delle proprietà strutturali della matrice elastomerica sui comportamenti elettrici ed elastoresistivi rilevati per due distinti tipi di compositi siliconici, adottando un semplice modello teorico volto a descrivere tali fenomeni. Un ulteriore dispositivo, che permette di alloggiare tra magneti permanenti disposti parallelamente il precedente dispositivo di misura elastoresistiva, è stato realizzato in modo da rendere possibile misure magnetoresistive in presenza di una fissata deformazione operata sul campione. Nel contempo, ciò ha reso possibile una valutazione della deformazione indotta sul campione dalla presenza delle disomogeneità spaziali del campo esterno applicato.

Per quanto concerne il secondo gruppo di compositi, bisogna considerare che nell'ultima decade si è assistito ad un sempre più crescente interesse nel produrre materiali magnetici nanostrutturati. Variare le dimensioni, la geometria e la composizione chimica delle strutture rende possibile ottenere proprietà fisiche non altrimenti riscontrabili in materiali bulk a singola fase o in più tradizionali film sottili. Questi ultimi, sino ad un recente passato, erano essenzialmente prodotti a partire da una matrice nella quale erano

² L. Lanotte, G. Ausanio, V. Iannotti, G. Pepe, G. Carotenuto, L. Nicolais – *Low temperature magneto-conductivity properties of micro-sized Ag/HD-PE metal/polymers* – Eur. Phys. J. B, 21 (2001) 485.

impiantati o fatti crescere, attraverso metodi di deposizione di non equilibrio, granuli di variegata dimensione. Di contraltro, la tecnica di produzione impiegata in questo studio, attraverso l'uso innovativo di impulsi laser al femtosecondo, estesamente studiati dal gruppo di ricerca in Ablazione Laser attivo presso i laboratori del Dipartimento di Scienze Fisiche della Università di Napoli "Federico II" e di "Coherentia" CNR-INFM, permette la rapida creazione di film costituiti esclusivamente di nanoparticelle a forma di ellissoide oblato agglomerate le une alle altre con scarsa tendenza a coalescere, ma in modo da conservare la loro individualità e preservare la stechiometria del materiale dal quale sono generate. Tali film possono essere inoltre prodotti a partire da praticamente qualsiasi tipologia di materiale costituente il target, con modalità tali da escludere interazioni secondarie tra il materiale ablato e l'impulso laser. In questi materiali di recentissima definizione, in opportune condizioni, potrebbero più marcatamente attivarsi quelle proprietà magnetoresistive - che già la presente indagine ha rivelato senz'altro attive in essi - che tanto interesse stanno attualmente riscuotendo nel mondo scientifico. Si ricordi che il premio Nobel per la fisica 2007 è stato assegnato ad Albert Fert³ e Peter Grünberg⁴ per le loro fondamentali ricerche sul fenomeno della magnetoresistenza gigante (GMR – Giant MagnetoResistance), ricerche che hanno rapidamente dischiuso un ampio fronte di sviluppo di ricerca di base, con immediate ricadute applicative e commerciali. Si pensi, infatti, che dall'apparire del primo report³ - innumerevolmente citato - sulla scoperta della GMR nel 1988, al primo prodotto commerciale (un sensore di campo magnetico) facente uso di tale effetto e la cui disponibilità è datata 1994,⁵ sino al grande impatto economico sul mercato delle testine di lettura magnetica per l'impiego in hard-disk provocato dall'introduzione su scala commerciale in tali dispositivi di tecnologie basate sull'effetto GMR, come annunciato per la prima volta dalle industrie IBM nel novembre del 1997,⁶ sono trascorsi meno di dieci anni. Uno sviluppo, dunque, comparabile probabilmente soltanto alla scoperta dell'azione del transistor nel Ge (osservata nei laboratori Bell nel dicembre del 1947) che diede l'avvio al grande sviluppo dell'industria elettronica dello

³ M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas – *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices* – Phys. Rev. Lett., 61 (1988) 2472.

⁴ G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn – *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange* – Phys. Rev. B, 39 (1989) 4828.

⁵ J. Daughton, J. Brown, E. Chen, R. Beech, A. Pohm, W. Kude – *Magnetic field sensors using GMR multilayer* – IEEE Transactions on Magnetics, 30 (1994) 4608.

⁶ *Wall Street Journal*, 10 Novembre 1997, pag. B8 – primo disco con testine GMR: Deskstar 16GP Titan dotato di cinque piatti da 3.5" e capacità di 16.8 Gbyte.

stato solido, laddove si consideri che il primo transistor commerciale di questo tipo fu reso disponibile nel 1952, appena cinque anni dopo l'iniziale scoperta. Anche i film sottili nanogranulari oggetto di questo studio, prodotti con frazioni volumetriche della componente ferromagnetica prossime alla soglia di percolazione magnetica, hanno rivelato possedere valori significativi di tale effetto GMR, per la cui rilevazione è stato necessario progettare un idoneo trasduttore. Inoltre, la separazione fisica tra ciascuna particella, la loro anisotropia di forma e le loro caratteristiche magnetiche, atte a connotarle come particelle di singolo dominio, costituiscono tutti elementi che concorrono a determinare, nei film sottili realizzabili con tale tecnica, comportamenti nuovi ed inaspettati - come ad esempio una forte *squareness* dei cicli d'isteresi magnetica che promette di renderne utile l'impiego come magneti semi-permanenti e per potenziali applicazioni nel campo della registrazione magnetica e del *data storage* - e certamente schiudono nuove prospettive nella fabbricazione di materiali nanogranulari.

Il percorso di lettura che è stato inteso fornire nella seguente tesi è articolato così da presentare, nel primo capitolo, le basi teoriche che sorreggono gli effetti elasto-resistivi e magnetoresistivi cui si è fatto cenno, unitamente ad una breve descrizione delle tecnologie in cui attualmente trovano impiego. Il secondo ed il terzo capitolo dettagliano il contributo sperimentale ed i principali risultati ottenuti, rispettivamente, nella prima classe di materiali microcompositi e nei film sottili costituiti da nanoparticelle. Nel quarto capitolo sono infine esplorate le prospettive d'impiego di tali materiali, riepilogando e confrontando i risultati conseguiti e lasciando come sviluppo futuro la loro eventuale ingegnerizzazione in dispositivi.

Capitolo 1

ELASTORESISTENZA E MAGNETORESISTENZA

Nel seguente capitolo sono introdotti i concetti teorici basilari inerenti i fenomeni fisici dell'elastoresistenza e della magnetoresistenza oggetto d'indagine nei materiali innovativi protagonisti della presente tesi, tracciando brevemente anche i loro attuali impieghi tecnologici.

1.1 ELASTORESISTENZA

Il fenomeno della *piezoresistenza* si presenta quando un materiale, a seguito di una deformazione indotta da una sollecitazione esterna, varia il proprio valore di resistenza elettrica R . Nei normali materiali conduttori cosiddetti ohmici, la resistenza elettrica è descritta attraverso la relazione $R=\rho(l/A)$, dove ρ è la resistività del materiale, l la sua lunghezza e A la sezione. Differenziando si ottiene

$$\Delta R = \left(\frac{\partial R}{\partial l}\right)\Delta l + \left(\frac{\partial R}{\partial A}\right)\Delta A + \left(\frac{\partial R}{\partial \rho}\right)\Delta \rho \quad \text{da cui} \quad \frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta \rho}{\rho} . \quad (1.1)$$

Ponendo $A=w \cdot t$ = larghezza×spessore e considerando il conduttore cristallino omogeneo ed isotropo, si ha

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta w}{w} - \frac{\Delta t}{t} = -2\nu \frac{\Delta l}{l} , \quad (1.2)$$

dove ν è il rapporto di Poisson del materiale, da cui, denominando con $|\varepsilon|=\Delta l/l$ la deformazione relativa longitudinale del materiale,

$$\frac{\Delta R}{R} = \left[(1 + 2\nu) + \frac{\Delta \rho / \rho}{|\varepsilon|} \right] \cdot |\varepsilon| = G_F \cdot |\varepsilon| . \quad (1.3)$$

G_F rappresenta il fattore di *gauge* del materiale, mentre il termine $\frac{\Delta \rho / \rho}{|\varepsilon|}$, variazione della resistività in funzione della deformazione longitudinale, quantifica la *piezoresistività* intrinseca del materiale, prossima a zero nei metalli a temperatura ambiente, vicina ad un

fattore 100 nei semiconduttori. L'effetto piezoresistivo è alla base degli estensimetri elettrici a resistenza a filo, in cui la griglia filiforme impiegata è sovente un semiconduttore, in cui $\Delta Q/Q$ dipende dalla struttura a bande, legata a sua volta alle dimensioni del reticolo cristallino, come si accennerà nel prosieguo del capitolo. È possibile quindi modificare la mobilità e il numero di portatori deformando il cristallo: questi effetti vengono utilizzati su fili sottili lunghi, disposti a serpentina su un supporto legato ad un materiale campione sotto sforzo. Negli estensimetri come quello raffigurato in Fig. 1.1, l'effetto è indotto dalle deformazioni del supporto che provoca deformazioni della griglia, causa di variazione della resistenza da quest'ultima presentata.

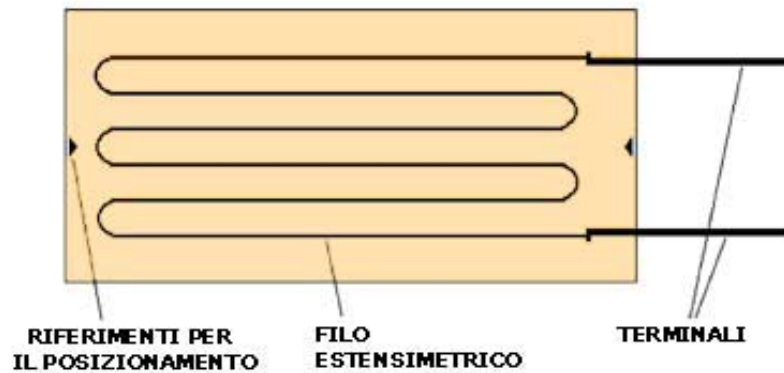


Figura 1.1: Figura di un tipico estensimetro elettrico a resistenza.

Una variazione nella frazione volumetrica delle particelle conduttive in un composito determina una sensibile variazione nelle proprietà di trasporto, ancor più se tale variazione interviene nel range di soglia percolativa, laddove si manifesta una transizione metallo-isolante. Un modo possibile per variare tale frazione volumetrica in un solido eterogeneo elastomerico è di applicarvi una deformazione, purchè naturalmente i componenti conduttivi ed isolanti abbiano differenti costanti elastiche. Infatti, considerando la seguente relazione, valida nel caso in cui il volume del composito è interamente occupato esclusivamente dall'elastomero e dalle particelle conduttive:

$$\Phi = \frac{V_N}{V_N + V_S} \quad (1.4)$$

dove Φ =frazione volumetrica delle particelle conduttive, V_N =volume delle particelle conduttive, V_S =volume della componente elastomerica, ed applicando una pressione

uniforme idrostatica al materiale - caso molto comune e prossimo alle condizioni sperimentali poste in essere nel seguente studio, come dettagliato nel successivo capitolo, dove il campione risulta vincolato in modo che non possa avere deformazione laterale, cioè viene compresso (in realtà operando su una sola superficie) mentre si impedisce ai suoi lati di dilatarsi -, si ottiene

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\delta\Phi}{\delta P} = \frac{1}{V_N} \frac{\delta V_N}{\delta P} - \frac{1}{V_N + V_S} \frac{\delta(V_N + V_S)}{\delta P} \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\delta\Phi}{\delta P} = (1 - \Phi)(\chi_S - \chi_N) \quad (1.6)$$

dove $\chi_{S,N} = - (1/V_{S,N})(\delta V_{S,N}/\delta P)$ costituiscono i fattori di compressibilità isoterma per l'isolante ed il conduttore. La relazione tra il fattore di compressibilità ed il modulo di Young, laddove valga il principio di sovrapposizione, ovvero se le forze sono abbastanza piccole da poter considerare gli spostamenti relativi dei vari punti del materiale proporzionali alla stessa forza applicata (comportamento elastico), è $\chi = 3(1-2\nu)/Y$, con ν il rapporto di Poisson, come in precedenza citato, ed Y il modulo di Young. Queste due costanti caratterizzano completamente le proprietà elastiche di un materiale omogeneo isotropo (non cristallino). La variazione relativa della concentrazione sotto stress è dunque direttamente legata alla differenza nella compressibilità dei costituenti. La resistività di un composito, come sarà discusso in dettaglio nel prossimo capitolo, è altrettanto funzione della frazione volumetrica del conducente, per cui una deformazione del campione indurrà quindi una variazione nei valori di resistività. Se la resistenza elettrica di un materiale dipende da una deformazione esterna applicata ad esso, il materiale è detto *piezoresistivo*. Quando la variazione di resistenza elettrica con la deformazione si presenta reversibilmente in materiali compositi a matrice elastica non conduttiva, l'effetto è qui denominato *elastoresistivo*. Sebbene non esiste una espressione analitica di $\rho(\Phi)$ per l'intero range di valori della frazione volumetrica tra 0 ed 1, in letteratura ritroviamo alcuni tentativi di descrivere il comportamento conduttivo vicino alla soglia percolativa, valore della frazione volumetrica della componente conduttiva al quale risulta costituito un cammino conduttivo continuo attraverso il composito. In tale regione, si ritiene che la conduttività possa seguire un andamento descritto dalla relazione

$$\sigma \propto (\Phi - \Phi_c)^\mu, \quad \Phi \geq \Phi_c \quad (1.7)$$

con Φ_c =frazione volumetrica di soglia percolativa del componente conduttivo e μ =esponente della conduttività. In particolare in [1e], si ammette che il fattore da premettere sia una funzione lineare della resistività del costituente conduttivo, da cui

$$\rho = a\rho_N(\Phi - \Phi_c)^{-\mu} \quad (1.8)$$

dove a =costante assunta indipendente dalla deformazione applicata e μ è l'esponente già introdotto nella relazione (1.7). Allora la variazione relativa della resistività del materiale eterogeneo sotto pressione idrostatica sarà

$$\frac{1}{\rho} \frac{\delta\rho}{\delta P} = \frac{1}{\rho_N} \frac{\delta\rho_N}{\delta P} - \mu(\Phi - \Phi_c)^{-1} \frac{\delta(\Phi - \Phi_c)}{\delta P}, \quad (1.9)$$

e ammettendo che la frazione volumetrica critica Φ_c sia invariante con la pressione, almeno per pressioni idrostatiche non elevate, ne segue che

$$\frac{1}{\rho} \frac{\delta\rho}{\delta P} = \frac{1}{\rho_N} \frac{\delta\rho_N}{\delta P} - \mu\Phi(1 - \Phi)(\Phi - \Phi_c)^{-1}(\chi_s - \chi_N). \quad (1.10)$$

Il primo termine descrive la piezoresistività intrinseca del componente conduttivo del materiale, mentre il secondo termine deriverebbe dalla natura eterogenea del materiale. Questa relazione predice un effetto piezoresistivo tanto più marcato, quanto maggiore è la differenza tra i valori di compressibilità dei componenti del materiale eterogeneo. Nel caso di un composito costituito da matrice siliconica e particelle metalliche conduttive, la parte non conduttiva è certamente molto meno rigida del metallo. Inoltre, la piezoresistività intrinseca delle particelle metalliche è trascurabile, perchè sempre molto più piccola del contributo alla piezoresistività legato all'eterogeneità del materiale sotto studio, cosa tanto meglio verificata quando le frazioni volumetriche sono tali che il materiale sia vicino alla soglia percolativi. Sotto queste condizioni, la relazione (1.10) diventa

$$\frac{1}{\rho} \frac{\delta\rho}{\delta P} = -\mu\Phi(1 - \Phi)(\Phi - \Phi_c)^{-1}(\chi_s). \quad (1.11)$$

Tale relazione predice palesemente una “divergenza” della piezoresistività quando i valori di frazione volumetrica approssimano la soglia percolativa.

I materiali compositi oggetto di studio, come verrà dettagliato nel prossimo capitolo, saranno appunto costituiti da particelle di nichel uniformemente disperse in un elastomero. Esse sono dunque più rigide del polimero siliconico costituente la matrice ospite. Si ricordi che il modulo di Young del nichel risulta dell'ordine dei 10^{11} Pa, mentre risulta dell'ordine dei 10^5 Pa per il silicone considerato, il cui rapporto di Poisson è prossimo a 0.5. Un altro modo possibile per variare la frazione volumetrica è attuabile agendo sulla temperatura del solido eterogeneo, se le componenti hanno differenti coefficienti di espansione termica, ma ciò si pone oltre lo scopo di questa tesi. Gli studi sperimentali sugli effetti di deformazioni finite applicate a materiali compositi elastomero/particelle metalliche ed i relativi andamenti della resistività non sono molti: i primi risalgono agli anni '70 [2e,3e]. E' utile ribadire sin d'ora che le deformazioni nel seguito saranno applicate sempre assialmente, nella direzione parallela al flusso di corrente elettrica, e poiché il campione in esame risulta vincolato così da non potersi contrarre lateralmente, tali deformazioni determinano una variazione del volume totale del campione, che si modifica in base alla relazione

$$V^* = V(1 - |\varepsilon|)^3 \quad (1.12)$$

da cui una corrispondente variazione della frazione volumetrica della fase conduttiva che in base alla (1.4) e alla (1.12) risulterà

$$\Phi^* = \frac{\Phi}{(1 - |\varepsilon|)^3} \quad (1.13)$$

dove $|\varepsilon| = \Delta l / l$ = deformazione relativa longitudinale del campione, laddove l è la sua lunghezza originaria nella direzione lungo cui è applicata la compressione.

1.2 MAGNETORESISTENZA

La variazione nella resistenza, R , di un materiale quando sottoposto all'applicazione di un campo magnetico \mathbf{H} è definita *magnetoresistenza* (MR). Tale effetto fu investigato per la prima volta nel 1856 da Lord Kelvin [1] (allora ancora semplicemente William Thomson), impegnato nel rilevare la resistenza di un campione di ferro. Egli riscontrò un incremento dello 0.2 % nella resistenza del campione allorché un campo magnetico veniva applicato longitudinalmente, cioè nella stessa direzione della corrente, e un decremento dello 0.4 %

quando il campo era applicato nella direzione trasversa, ossia ortogonalmente alla corrente. Tale comportamento direzionale venne successivamente denominato più propriamente *magnetoresistenza anisotropa* (AMR – Anisotropic MagnetoResistance), al fine di differenziarlo dal fenomeno della *magnetoresistenza ordinaria* (OMR – Ordinary MagnetoResistance), intuito nel 1879 dall'allora ventiquattrenne Edwin Herbert Hall [2]. Questi provò a determinare se la forza sperimentata da un filo attraversato da una corrente, quando era posto in una regione di campo magnetico, fosse esercitata su di esso come un tutto, o invece sulle sole cariche elettriche in movimento al suo interno. Hall sospettava che quest'ultima potesse essere la tesi che i propri esperimenti avrebbero potuto confermare, argomentando che: *“if the current of electricity in a fixed conductor is itself attracted by a magnet, the current should be drawn to one side of the wire, and therefore the resistance experienced should be increased”*. La scoperta dell'elettrone avrebbe dovuto attendere ancora una decade, pertanto i dati derivanti dai suoi esperimenti erano di difficile interpretabilità. Il suo tentativo di rilevare questa extra resistenza si rivelò infine infruttuoso, ma Hall, meritoriamente, non ritenne conclusivi tali risultati ottenuti.

L'effetto magnetoresistivo dipende dunque, classicamente, sia dall'intensità del campo magnetico, sia dalla direzione relativa di quest'ultimo rispetto alla corrente. In particolare, esso non è spiegabile attraverso modelli che basano la descrizione delle proprietà di trasporto sull'uso idealizzato di un gas di elettroni liberi e di superfici di Fermi sferiche. La magnetoresistenza appare soltanto in quei modelli teorici in cui sono presenti più di una tipologia di portatori di carica, presentando comportamenti ad alti campi fortemente dipendenti dalla topologia della superficie di Fermi. Lo studio della magnetoresistenza nei metalli ha infatti costituito a lungo uno strumento prezioso nella determinazione di queste superfici. Valicando tali ambiti descrittivi per inoltrarsi nei concetti della fisica quantistica, la ricerca scientifica degli ultimi decenni ha messo in luce altri effetti che accoppiano la magnetizzazione \mathbf{M} di un materiale alla resistività: di essi si offrirà una breve descrizione nei paragrafi successivi.

1.2.1 MAGNETORESISTENZA ORDINARIA

La densità di corrente \mathbf{J} in un materiale, nel limite di un campo elettrico non elevato, è proporzionale allo stesso campo elettrico \mathbf{E} attraverso il coefficiente di conduttività σ , il cui reciproco ρ è denominato resistività. Ma tale relazione di proporzionalità si esplica

piuttosto nei termini di una relazione tensoriale: campo elettrico e flusso di corrente non sempre sono infatti collineari e la conduttività (o resistività) risulta funzione della direzione, come in un materiale con bassa simmetria cristallina. In assenza di un campo magnetico, il tensore resistività (o conduttività) è simmetrico ($\rho_{ij} = \rho_{ji}$) e può essere diagonalizzato. Di seguito sono esplicitate per semplicità le relazioni tra le componenti del tensore conduttività e quello resistività allo scopo di potersi ricondurre dall'uno all'altro con immediatezza [3]:

$$\rho_{ii} = \frac{(\sigma_{jj}\sigma_{kk} - \sigma_{jk}\sigma_{kj})}{\Delta(\sigma)} \quad ; \quad \rho_{ij} = \frac{(\sigma_{ik}\sigma_{kj} - \sigma_{ij}\sigma_{kk})}{\Delta(\sigma)} \quad (1.14)$$

$$\sigma_{ii} = \frac{(\rho_{jj}\rho_{kk} - \rho_{jk}\rho_{kj})}{\Delta(\rho)} \quad ; \quad \sigma_{ij} = \frac{(\rho_{ik}\rho_{kj} - \rho_{ij}\rho_{kk})}{\Delta(\rho)} \quad (1.15)$$

con $\Delta(\sigma)$ e $\Delta(\rho)$ i determinanti delle matrici i cui elementi sono costituiti da σ_{ij} e ρ_{ij} , rispettivamente. Ad esempio per un materiale dotato di simmetria cristallina cubica $\rho_{ii} = \rho_{jj} = \rho_{kk}$ e le componenti ρ_{ij} del tensore sono isotrope qualsiasi sia la direzione di \mathbf{E} , con il risultato che \mathbf{J} ed \mathbf{E} sono paralleli. Quando invece è presente un campo magnetico il tensore resistività non è in generale simmetrico, richiedendo pertanto, per la sua completa conoscenza, ciascuno dei nove coefficienti. Frequentemente però l'accoppiamento tra effetti longitudinali e trasversi è trascurabile, nel senso che E_z , quando applicato parallelamente a \mathbf{B} produce soltanto J_z con trascurabile J_x e J_y , mentre laddove \mathbf{E} giaccia trasversalmente rispetto a \mathbf{B} , anche la corrente \mathbf{J} avrà direzione trasversa al campo magnetico, sebbene non necessariamente essa scorrerà parallela ad \mathbf{E} . In conclusione, è possibile esplicitare il tensore resistività in presenza di un campo magnetico applicato nella direzione z per un sistema cubico nella seguente forma

$$\rho_{ij} = \begin{bmatrix} \rho_{\perp}(B) & -\rho_H(B) & 0 \\ \rho_H(B) & \rho_{\perp}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{\parallel}(B) \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

Nel passato, il forte interesse cui il fenomeno magnetoresistivo era assunto si collegava principalmente alle modalità con cui le componenti della conduttività o resistività, una volta misurate, erano riferibili alla forma della superficie di Fermi ed alla variazione su di essa del libero cammino medio elettronico. Per i metalli non magnetici, finchè la resistività

è governata da processi di scattering che dipendono dalla velocità di un elettrone e dalla sua direzione di moto senza coinvolgere \mathbf{B} o la posizione nel campione, gli effetti magnetoresistivi a bassi campi esibiscono valori poco elevati: la variazione della resistività è positiva per entrambe le direzioni del campo applicato parallela e trasversa alla direzione della corrente, con $\rho_{\perp} > \rho_{\parallel}$. L'incremento relativo $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0)$ è maggiore quando la resistività iniziale a campo nullo ρ_0 presenta il minor valore, quindi generalmente a bassa temperatura. Per i metalli più semplici, tale incremento relativo segue la legge di Kohler $\Delta\rho/\rho_0 \approx f(B/\rho_0)$ [4], come mostrato in Fig. 1.2. Risulta possibile individuare tre casi distinti di magnetoresistenza ordinaria, in relazione alla struttura degli orbitali elettronici alla superficie di Fermi:

- i. in metalli con superfici di Fermi chiuse, gli elettroni sono vincolati alla loro orbita nello spazio \mathbf{k} e l'effetto del campo magnetico è di incrementare la frequenza ciclotronica dell'elettrone nella sua orbita chiusa; metalli che esibiscono simili comportamenti includono In, Al, Na e Li;
- ii. metalli che contengono superfici di Fermi con orbite aperte in alcune direzioni cristallografiche esibiranno grandi valori di magnetoresistenza per campi applicati in quelle direzioni, mentre la resistenza saturerà nelle altre direzioni dove le orbite sono chiuse, un comportamento questo ritrovato nel Cu, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, Ga, Tl, Sn, Pb e Pt;
- iii. per metalli con un egual numero di elettroni e lacune la magnetoresistenza incrementa con il campo applicato ed è indipendente dall'orientazione cristallografica; esempi di metalli con tali comportamenti sono il Bi, Sb, W e Mo.

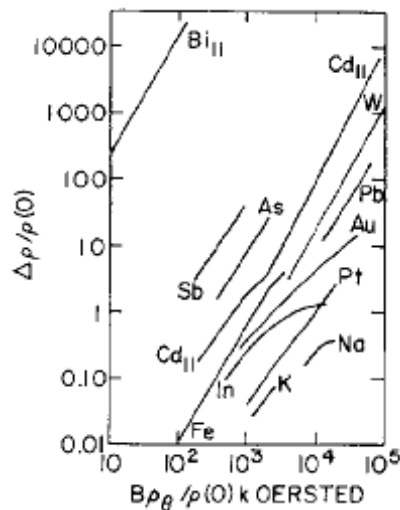


Figura 1.2: Plot di Kohler ridotto per diversi metalli: $\rho(0)$ è la resistività a valore nullo del campo applicato, ρ_0 è la resistività alla temperatura di Debye; quest'ultima normalizza i dati per lo scattering fononico [5].

1.2.2 MAGNETORESISTENZA ANISOTROPA

In metalli ferromagnetici e leghe gli effetti magnetoresistivi a temperatura ambiente raggiungono valori del rapporto magnetoresistivo pari a oltre il 2% in campi inferiori a 0.1 T, come nel *permalloy*, lega di nichel e ferro nella composizione $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, molto utilizzata sino ad alcuni anni fa nella costruzione di testine di registrazione magnetoresistive. Al contrario di quanto presentato dalla magnetoresistenza ordinaria, l'effetto risulta in questo caso anisotropo, con una forte dipendenza dalla direzione della magnetizzazione spontanea \mathbf{M} , laddove l'OMR dipende soltanto dalla direzione e ampiezza del campo magnetico applicato rispetto alla corrente. Per materiali ferromagnetici, l'origine di tale anisotropia è connessa con l'interazione spin-orbita e l'influenza di quest'ultima sullo scattering tra gli elettroni dei livelli s - d , come rudemente schematizzato nella Fig. 1.3. Gli elettroni di conduzione nei metalli magnetici $3d$ (Fe, Co, Ni) sono gli elettroni del livello s , mentre gli elettroni d - a causa della loro minore velocità al livello di Fermi dovuta ai valori elevati degli elementi costituenti il tensore di massa effettiva - danno scarso contributo alla conduttività. La scarsa mobilità degli elettroni del livello d permette di dunque di ritenerli localizzati sull'atomo: essi conferiscono allora il principale contributo al forte momento magnetico osservato in tali metalli. L'interazione tra gli elettroni s e d è appunto la causa della magnetoresistenza anisotropa. Gli orbitali degli elettroni posti nel livello d (una banda spazialmente molto stretta) sono quelli che

maggiormente risentono dell'effetto orientante della magnetizzazione, presentando agli elettroni di conduzione una sezione d'urto di scattering più ampia proprio quando questi sono in movimento lungo la direzione parallela alla magnetizzazione. Lo scattering cui gli elettroni s sono soggetti, nei metalli $3d$, dipende infatti sia dall'energia posseduta dagli stati d , sia dall'orientazione relativa tra la corrente, \mathbf{J} , e \mathbf{M} . La meccanica quantistica predice una più elevata probabilità di scattering quando \mathbf{J} risulta parallelo a \mathbf{M} . Inoltre, il livello di energia d dipende dall'orientazione dello spin rispetto all'asse cristallografico del materiale, causa l'azione sullo spin del campo cristallino attraverso l'interazione spin orbita (anisotropia magnetocristallina). Gli assi cristallografici determinano la direzione del momento angolare \mathbf{L} , mentre la magnetizzazione determina la direzione del momento angolare di spin \mathbf{S} , cosicché il mescolamento di stati indotto dal campo esterno applicato porta ad uno scattering anisotropo.

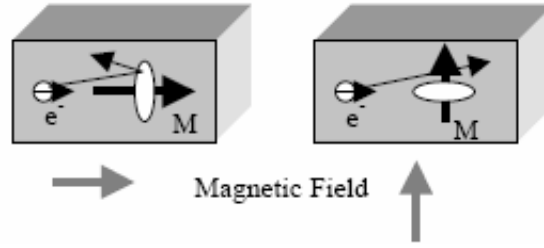


Figura 1.3: Schematizzazione elementare dell'effetto AMR in materiali ferromagnetici. M=magnetizzazione del campione.

Nel caso di un campione cristallino di singolo dominio, la resistività lungo la direzione della corrente dipenderà dai coseni direttori α_i e β_j relativi alla direzione tra gli assi cristallografici del campione rispetto alla magnetizzazione \mathbf{M} e alla direzione della corrente, rispettivamente, ottenendo [6]

$$\rho(\hat{\alpha}, \hat{\beta}) = \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}}{|\mathbf{J}|^2} = \frac{J_i \rho_{ij} J_j}{J_i J_i} = \beta_i \rho_{ij}^s \beta_j \quad (1.17)$$

dove ρ_{ij}^s costituisce la parte simmetrica del tensore resistività, dipendente da sole funzioni pari di α_i , mentre la parte antisimmetrica risulta tale che $\beta_i \rho_{ij}^a \beta_j = 0$. Gli strumenti di misura fanno generalmente uso di film policristallini: pertanto, si richiede una media di $\rho(\hat{\alpha}, \hat{\beta})$ eseguita su un grande numero di cristalliti randomicamente orientati. In questo modo è rimossa in ρ la dipendenza dai coseni direttori, mentre permane la sola orientazione

relativa ξ tra \mathbf{J} e \mathbf{M} . Si possono in questo modo definire le due importanti quantità $\rho_{||}$, resistività longitudinale, e ρ_{\perp} , resistività trasversa, a secondo che sia \mathbf{J} parallelo o perpendicolare a \mathbf{M} . Per un'orientazione arbitraria ξ di \mathbf{J} rispetto ad \mathbf{M} il valore di ρ misurato nella direzione di \mathbf{J} sarà

$$E_{||\mathbf{J}} = (J \sin \xi \rho_{\perp}) \sin \xi + (J \cos \xi \rho_{||}) \cos \xi = J(\rho_{\perp} \sin^2 \xi + \rho_{||} \cos^2 \xi) \quad (1.18)$$

da cui

$$\rho_{||\mathbf{J}} = \frac{E_{||\mathbf{J}}}{J} = (\rho_{\perp} \sin^2 \xi + \rho_{||} \cos^2 \xi) = \rho_{\perp} + \Delta\rho \cos^2 \xi \quad (1.19)$$

Allo scopo di quantificare l'entità dell'effetto magnetoresistivo anisotropo, in letteratura è spesso usata la quantità $\Delta\rho/\rho_{\text{demag}}$ definita rapporto magnetoresistivo anisotropo. ρ_{demag} è la resistività dello stato demagnetizzato, fortemente dipendente dal segno della prima costante di anisotropia magnetocristallina, la quale a sua volta determina la direzione di facile magnetizzazione. Dato che lo stato demagnetizzato non è unico, in generale si assume come valida, sia per singoli cristalli che per policristalli, la seguente relazione approssimata

$$\rho_{\text{demag}} = \frac{1}{3}\rho_{||} + \frac{2}{3}\rho_{\perp} \equiv \rho_{av} \quad (1.20)$$

Sperimentalmente, è la resistività a campo nullo ρ_0 e non ρ_{av} ad essere misurata: la differenza tra i due valori è però sovente non rilevante nel rapporto magnetoresistivo. Si noti inoltre che $\rho_{||}$ ha in generale, ma non sempre, un valore più elevato di ρ_{\perp} . Nel seguito, al fine di quantificare l'entità dell'effetto ad un fissato valore della temperatura, sarà impiegata la seguente relazione per il rapporto magnetoresistivo (MR – Magnetoresistive Ratio)

$$MR = \frac{\Delta R}{R_0}(H) = \left[\frac{R(H) - R_0}{R_0} \right] \quad (1.21)$$

dove $R(H)$ è la resistenza per un determinato valore del campo magnetico applicato, mentre R_0 indica la resistenza senza campo applicato, che sarà misurata dopo un'accurata demagnetizzazione del campione. I valori del rapporto magnetoresistivo tendono a

crescere al diminuire della temperatura. La Fig. 1.4 esemplifica i tipici andamenti delle curve relative al rapporto magnetoresistivo longitudinale e trasverso che si riscontrano a temperatura ambiente nel nichel bulk. Si noti ulteriormente (vedasi Fig. 1.5) che, in un ciclo di magnetizzazione, quando il campo è ricondotto a zero la resistività ha valore, in qualche modo, più elevato di quanto rilevato nel campione al suo stato non magnetizzato.

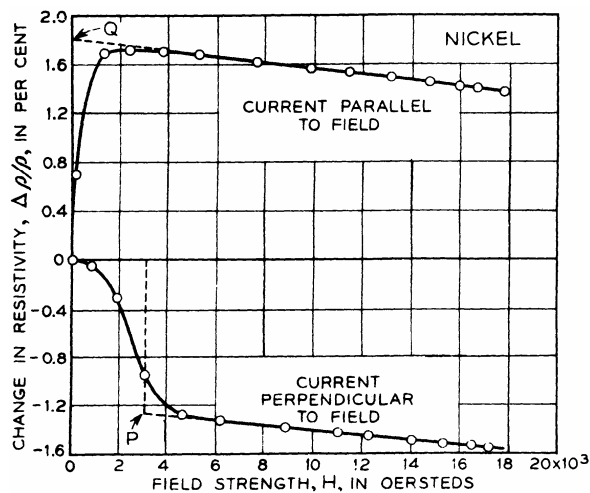


Figura 1.4: Grafico del rapporto magnetoresistivo, longitudinale e trasverso, del nichel bulk al variare del campo magnetico applicato a temperatura ambiente [7].

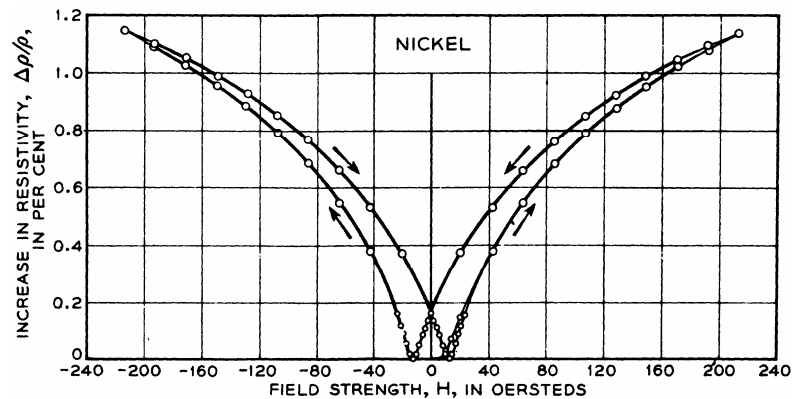


Figura 1.5: Isteresi del rapporto magnetoresistivo al variare del campo applicato longitudinalmente alla corrente in un campione di nichel bulk [8].

1.2.3 MAGNETORESISTENZA GIGANTE

La scoperta della magnetoresistenza gigante (GMR – Giant MagnetoResistance) ha avuto un impatto rivoluzionario nella ricerca e nell'utilizzo tecnologico della magnetoresistenza.

La prima evidenza dell'esistenza di questo effetto la si ebbe nel 1988 ad opera del gruppo di ricerca di Peter Grünberg presso il Jülich Research Centre [9], in contemporanea con il gruppo di ricerca dell'Università Paris-Sud guidato da Albert Fert, il quale ne coniò il nome [10]. Oggetto del loro studio erano nanostrutture magnetiche multistrato Fe/Cr, costituite da una sequenza di strati magnetici separati da uno strato non magnetico. In queste strutture è possibile osservare una grande progressiva diminuzione della resistenza allorché la configurazione della magnetizzazione negli strati magnetici contigui è posta da un'allineamento antiparallelo ad uno parallelo. La Fig. 1.6 espone valori del rapporto magnetoresistivo superiori al 45% a 4 K mediante l'applicazione di un campo di 2 T. Il campo di saturazione H_s è il campo richiesto per superare l'accoppiamento antiferromagnetico (AF) interstrato, così da allineare le magnetizzazioni degli strati di Fe consecutivi. L'effetto di accoppiamento AF interstrato era in realtà stato rilevato per la prima volta nel 1986 [11] in strati Fe/Cr/Fe ed era stato addebitato ad effetti RKKY - cui si farà cenno nel paragrafo 3.6 - estesi a multistrato.

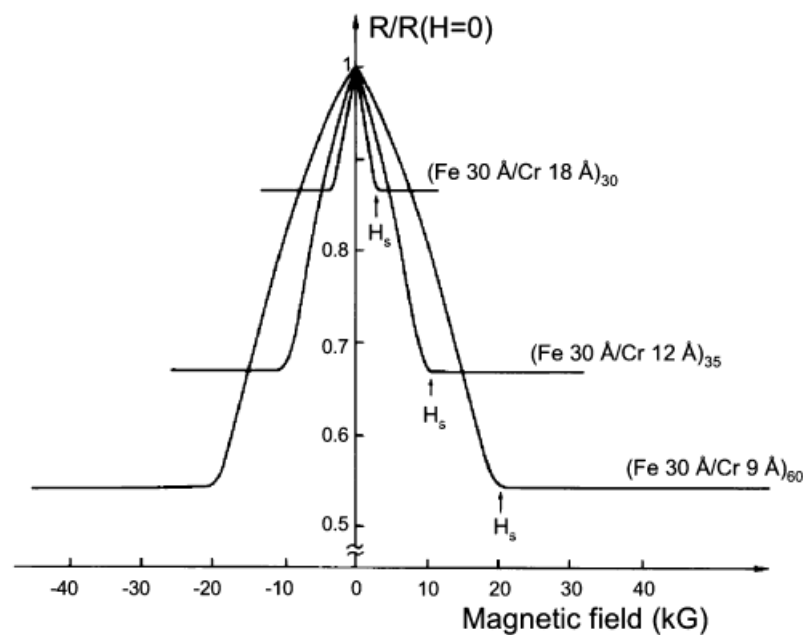


Figura 1.6: Curve di magnetoresistenza a 4.2 K per superreticoli Fe(001)/Cr(001) [10].

L'origine fisica della GMR è l'influenza dello spin elettronico sulle proprietà di trasporto elettrico in conduttori ferromagnetici. Come inizialmente proposto da Mott [12,13], lo *spin splitting* delle bande di energia nello stato ferromagnetico porta a specifici comportamenti di trasporto. Egli ipotizzò che la corrente elettrica in metalli ferromagnetici è veicolata

indipendentemente in due canali di conduzione che corrispondono agli elettroni s - p di spin up e spin down. Questa assunzione è tanto più valida quanto più la temperatura del sistema è significativamente più bassa di quella ordinante il materiale magnetico, cosicché può considerarsi scarso lo spin mixing tra i due canali conduttivi. La conduttività può comunque essere significativamente diversa nei due canali di spin, dato che i rate di scattering nei due canali sono connessi alla corrispondente densità spin-up e spin-down degli stati vuoti al livello di Fermi: nel Co, ad esempio, la densità degli stati al livello di Fermi è dieci volte superiore per gli elettroni spin-down rispetto agli elettroni spin-up, che costituiscono gli elettroni di maggioranza [14]. La dipendenza dallo spin della conduzione in metalli ferromagnetici e leghe è stata successivamente dimostrata anche sperimentalmente [15,16], dando resoconto dei risultati attraverso il modello cosiddetto delle “due correnti”. In questo modello sono considerati due canali paralleli indipendenti per la corrente elettrica: elettroni di spin-up (\uparrow) e spin-down (\downarrow), corrispondenti rispettivamente a elettroni di maggioranza e di minoranza. La conduttività del ferromagnete è allora la somma di due contributi indipendenti e la resistività può essere espressa come

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad (1.22)$$

Supponendo che la resistività degli elettroni di maggioranza (ρ_{\uparrow}) sia molto differente dalla resistività degli elettroni di minoranza (ρ_{\downarrow}), così che il rapporto di asimmetria tra le due resistività, $\rho_{\downarrow}/\rho_{\uparrow}$, sia molto diverso dall'unità (situazione corrispondente ad una direzione dello spin fortemente scatterata rispetto all'altra), è possibile schematizzare il comportamento magnetoresistivo gigante attivo nei materiali multistrato anzidetti attraverso il fenomeno dello scattering dipendente dallo spin, dovuto sia a difetti ed impurezze presenti nello strato magnetico che alla presenza delle interfacce. Nella configurazione parallela, quando $H > H_s$ e le magnetizzazioni di tutti gli strati magnetici sono parallele al campo applicato (sezione (a) della Fig. 1.7), gli elettroni presenti nel canale di spin-up costituiscono gli elettroni di maggioranza in entrambi gli strati magnetici, al contrario degli elettroni di spin-down costituenti la minoranza. Da ciò, resistenze diverse per i due canali con

$$\rho_P = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad (1.23)$$

Nella configurazione antiparallela, in cui gli strati magnetici consecutivi sono accoppiati antiferromagneticamente, gli elettroni di entrambi i canali sono alternativamente di maggioranza e minoranza, cosicché il corto circuito di uno dei canali scompare e la resistenza è la medesima in entrambi i canali e pari a:

$$\rho_{AP} = \frac{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}{4} \quad (1.24)$$

Si ottiene così il seguente rapporto magnetoresistivo:

$$MR = \frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_P} = \frac{(\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})^2}{4\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}} \quad (1.25)$$

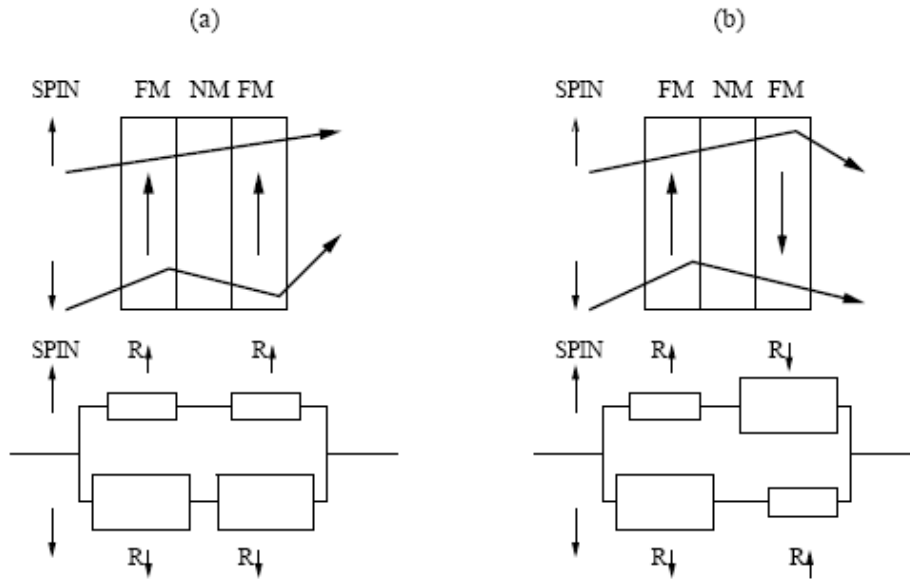


Figura 1.7: Schema della conduzione in un multistrato magnetico (FM=strato ferromagnetico, NM=strato non magnetico) per magnetizzazione parallela ($H > H_s$), (a), e per allineamento delle magnetizzazioni nei due strati, (b). In alto sono rappresentate le traiettorie degli elettroni in relazione alla direzione dello spin da essi presentati. In basso sono rappresentati gli schemi resistivi equivalenti dei due canali elettronici di spin, assumendo che lo scattering alle interfacce sia più debole per gli elettroni dotati di direzione dello spin di maggioranza rispetto a quelli dello spin di minoranza.

Se la diffusione dello spin è fortemente asimmetrica (per esempio $\rho_{\uparrow} \ll \rho_{\downarrow}$), cioè se gli elettroni dotati di proiezione dello spin parallela ed antiparallela alla magnetizzazione dello strato ferromagnetico sono scatterati con rate diversi quando penetrano il ferromagnete, nella configurazione parallela la corrente risulta praticamente cortocircuitata nel canale di spin non diffuso e la resistenza presenta un valore basso ($\rho_p \approx \rho_{\uparrow}$), mentre nella configurazione antiparallela entrambe le correnti sono limitate dalla diffusione in uno degli strati e la resistenza ($\rho_{AP} \approx \rho_{\downarrow}/4$) risulta molto più elevata della configurazione parallela. In quanto esposto si è considerato uno strato non magnetico molto sottile tra i due strati magnetici, assumendo inoltre che il libero cammino medio degli elettroni di conduzione, per entrambe le direzioni dello spin, abbia valore significativamente maggiore dello spessore di ciascun singolo strato, così che si possa mediare lo scattering sull'intera struttura. Quando il rapporto tra libero cammino medio elettronico e spessore degli strati diviene minore di uno, subentra un progressivo disaccoppiamento dei processi di scattering in strati successivi, con un effetto GMR che progressivamente tende ad annullarsi. In definitiva, l'effetto GMR dipende dall'accoppiamento ferro- o antiferromagnetico tra gli strati, con $\rho_p < \rho_{AP}$, ma risulta indipendente dalla direzione del campo.

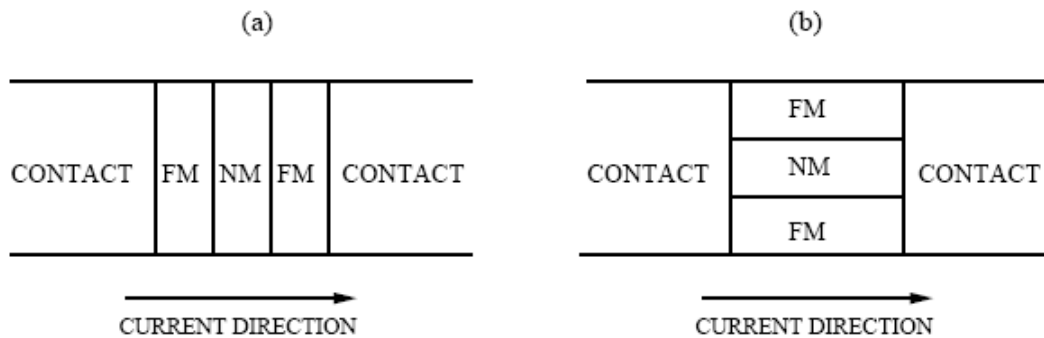


Figura 1.8: Geometrie possibili per ottenere effetto GMR in strutture magnetiche (FM=strato ferromagnetico, NM=strato non magnetico) multistrato: corrente perpendicolare al piano degli strati (CPP), (a); corrente nel piano (CIP), (b).

Due principali geometrie dell'effetto GMR, mostrate schematicamente in Fig. 1.8, possono essere considerate. Nel primo caso, (a), la corrente fluisce perpendicolarmente agli strati (geometria CPP – Current Perpendicular Plane), mentre nel secondo caso, (b), la corrente fluisce nel piano degli strati (geometria CIP – Current In Plane). Sebbene la teoria della geometria CPP sia più semplice da trattare, tale geometria risulta però più difficile da

realizzare sperimentalmente: mentre le dimensioni trasverse di un tipico multistrato sono dell'ordine del cm^2 , lo spessore è di pochi nm. La resistenza presentata da un multistrato nella geometria CPP è dunque molto bassa e richiede tecniche sperimentali sofisticate per un'accurata misura. La geometria CPP offre però un'enfatizzazione dell'effetto magnetoresistivo, dovuto non solo alla maggiore efficienza delle interfacce, ma anche ad effetti di accumulazione dello spin, dovuti ad una variazione del contributo resistivo di ciascun canale di spin all'interfaccia tra strato magnetico e non magnetico. Infatti, affinché venga conservato il flusso di corrente, alcuni elettroni dotati di spin maggioritari invertono la propria direzione dello spin (*spin flip*). A tale processo è possibile associare una lunghezza caratteristica, propria di ciascun materiale, detta lunghezza di diffusione dello spin; questa risulta molto più grande del libero cammino medio elettronico, permettendo di attivare la GMR anche in presenza di valori più elevati negli spessori degli strati. L'ampiezza del campo magnetico richiesto per il passaggio dalla configurazione AF a quella ferromagneticamente ordinata è naturalmente la caratteristica chiave di questi sistemi. Nel caso dei multistrati Fe/Cr questo campo di switch è dell'ordine di 2 T, valore troppo elevato affinché l'effetto GMR sia utilmente applicabile, ad esempio, in testine magnetoresistive: normalmente il campo sulla superficie dei mezzi di registrazione (dischi e nastri) è inferiore ai 2 mT. Al fine di ridurre il valore del campo di switching sono state realizzate strutture multistrato cosiddette *spin-valve*. Un esempio di esse è schematizzato in Fig. 1.9, in cui uno degli strati è soggetto al vincolo di una fissata direzione della magnetizzazione (*pinned layer*) attraverso interazioni magnetiche di scambio con un'ulteriore strato, antiferromagnetico (FeMn e oggi IrMn o PdPtMn) o ferromagnetico. All'altro estremo della struttura è presente uno strato magneticamente soft, libero di poter orientare la propria magnetizzazione in base al campo applicato. Lo spessore dello strato non magnetico è tale da rendere trascurabile l'accoppiamento magnetico tra gli strati magnetici consecutivi. I dispositivi GMR sono oggi usualmente disegnati nella geometria *spin valve*.

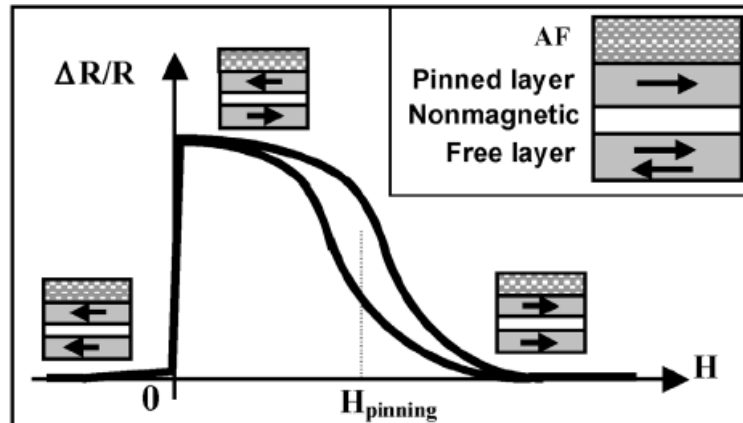


Figura 1.9: Schema di una struttura *spin valve* con il ciclo magnetoresistivo a temperatura ambiente. Al di sopra della curva sono indicate le configurazioni magnetiche degli strati in corrispondenza delle tre regioni principali del grafico: $H < 0$, allineamento parallelo, $0 < H < H_{\text{pinning}}$, dove la configurazione antiparallela della magnetizzazione è raggiunta, $H > H_{\text{pinning}}$, corrispondente ad allineamento parallelo.

1.2.4 MAGNETORESISTENZA GIGANTE IN MATERIALI NANOGRANULARI

Effetti magnetoresistivi giganti sono stati osservati anche in materiali eterogenei granulari a partire dal 1992 [17,18]. In essi, cluster magnetici di singolo dominio in frazioni volumetriche tali da essere in prossimità della soglia di percolazione sono immersi in una matrice metallica e/o non magnetica. Allorché i momenti magnetici dei cluster vengono allineati da un campo magnetico applicato, la resistività del materiale risulta fortemente ridotta, purché le distanze tra i cluster e le loro dimensioni siano minori sia del libero cammino medio degli elettroni di conduzione nella matrice metallica che della rispettiva lunghezza di diffusione dello spin. In caso contrario si avrebbe una resistività dominata, nei cluster, da ferromagnetismo omogeneo, di natura bulk, che non mostra effetti GMR. La separazione di fase risulta essenziale ai fini dell'ottenimento dell'effetto GMR: i metalli magnetici e non magnetici, componenti il sistema granulare, devono essere reciprocamente immiscibili o quasi immiscibili all'equilibrio. Una complicazione ulteriore introdotta dalle strutture magnetoresistive di questo tipo è dovuta alla dispersione random delle particelle magnetiche: la distribuzione della corrente in un film granulare comporta infatti contributi GMR di tipo sia parallelo (CIP) che perpendicolare (CPP). Ne deriva pertanto un effetto GMR fortemente dipendente dalla struttura, coinvolgendo un insieme statistico di momenti magnetici relativi ai granuli nanoscopici che generalmente non

possono considerarsi indipendenti. Lo studio teorico di queste strutture [19] descrive il loro regime magnetoresistivo come intermedio tra i due contributi CIP e CPP, anche se più prossimo a quest'ultimo regime quando i granuli sono più conduttivi della matrice *host*, mentre laddove è quest'ultimo elemento a presentare la maggiore conduttività, il sistema presenta comportamenti più vicini al regime CIP. Teorie quanto-meccaniche [20] sono comunque concordi nel determinare per il rapporto magnetoresistivo dell'effetto GMR, almeno per valori non elevati di campo, una dipendenza quadratica dalla magnetizzazione del campione. Differentemente dai multistrati, i film nanogranulari non richiedono però specifiche geometrie configurazionali, abbattendo così i costi di produzione e i problemi di fragilità mostrati dalle strutture multistrato. Di questi materiali nanogranulari metallici si tratterà estesamente nel capitolo 3.

1.2.5 MAGNETORESISTENZA TUNNELING

La magnetoresistenza tunneling (TMR – Tunneling MagnetoResistance) appare in eterostrutture formate da elettrodi ferromagnetici e metallici separati da un elemento distanziante isolante. Tale isolante disaccoppia magneticamente gli strati e spezza il canale conduttivo metallico, così da rendere possibile soltanto il tunneling dei portatori di carica. L'effetto TMR è strettamente connesso all'asimmetria dello stato di spin nella densità degli stati di un conduttore ferromagnetico: ciò infatti comporta non soltanto una conduzione dipendente dallo spin, come nel caso dell'effetto GMR, ma anche una probabilità di tunneling attraverso una barriera di potenziale. La TMR è talvolta usata nel determinare la polarizzazione di spin al livello di Fermi. Già nel 1970 Tedrow e Meservey avevano rivelato che la direzione dello spin è conservata in processi di tunneling [21]. La prima osservazione e conseguente interpretazione del tunneling dipendente dallo spin tra due elettrodi ferromagnetici fu riportato da Jullière nel 1975 [22]. Egli studiò le proprietà di magnetotrasporto di una giunzione tunnel magnetica composta di uno strato semiconduttivo di Ge ossidato separato da elettrodi di Co e Fe. Come per la GMR in multistrati, la resistenza della giunzione è collegata all'orientazione relativa delle magnetizzazioni degli elettrodi ferromagnetici. Infatti, a bassa temperatura (4.2 K) e tensione di bias nulla, la conduttanza di tale sistema esibisce una variazione del 14% tra l'allineamento antiparallelo e parallelo della magnetizzazione degli elettrodi (Fig. 1.10), orientazione consentita dalla differenza nei valori del campo coercitivo esibiti dai materiali di cui gli elettrodi sono costituiti. Quando questi sono simmetrici, nella configurazione

parallela sussiste massimo accordo tra il numero di stati occupati in un elettrodo e gli stati disponibili nell'altro (vedasi Fig. 1.11), con un minimo della resistenza di tunneling. Nella configurazione antiparallela il tunneling opera invece tra gli stati di maggioranza in un elettrodo e gli stati di minoranza nell'altro, così che la resistenza è più elevata.

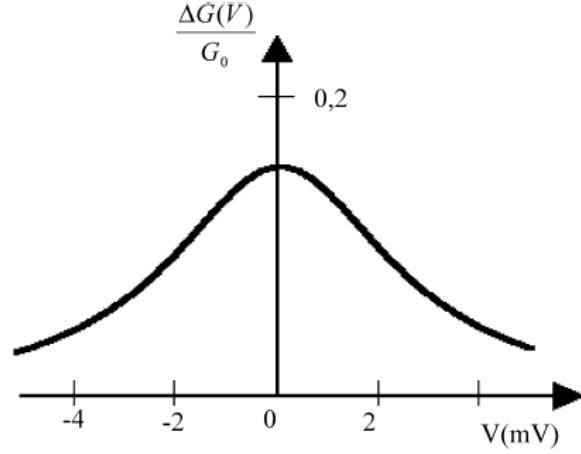


Figura 1.10: Grafico della variazione di conduttività relativa in funzione della tensione osservata da Jullière a 4.2 K in strutture FeGeCo [**].

Jullière descrisse la TMR in tali sistemi sulla base della funzione di polarizzazione di spin degli elettrodi P_i :

$$P_i = \frac{N_{i\uparrow} - N_{i\downarrow}}{N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}} \quad (1.26)$$

dove $N_{i\uparrow}$ e $N_{i\downarrow}$ sono proporzionali alle densità degli stati elettronici al livello di Fermi E_F per le due direzioni di spin nei due elettrodi ferromagnetici, da cui la formula relativa per la TMR, considerando che il processo di tunneling conserva lo spin, come ribadito, e che la conduttanza tunneling è somma di due canali di conduzione indipendenti, uno per ciascuna direzione dello spin

$$TMR = \frac{\Delta\rho}{\rho_{AP}} = \frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_{AP}} = \frac{2P_1P_2}{1 + P_1P_2} \quad (1.27)$$

La TMR misurata decresce inoltre all'aumentare della tensione di bias, come è osservabile in Fig. 1.10. La dipendenza della TMR dalla tensione di bias può essere attribuita

all'influenza del campo applicato sulla barriera di tunneling. L'incremento del bias favorisce la conduttanza e decrementa il valore della TMR.

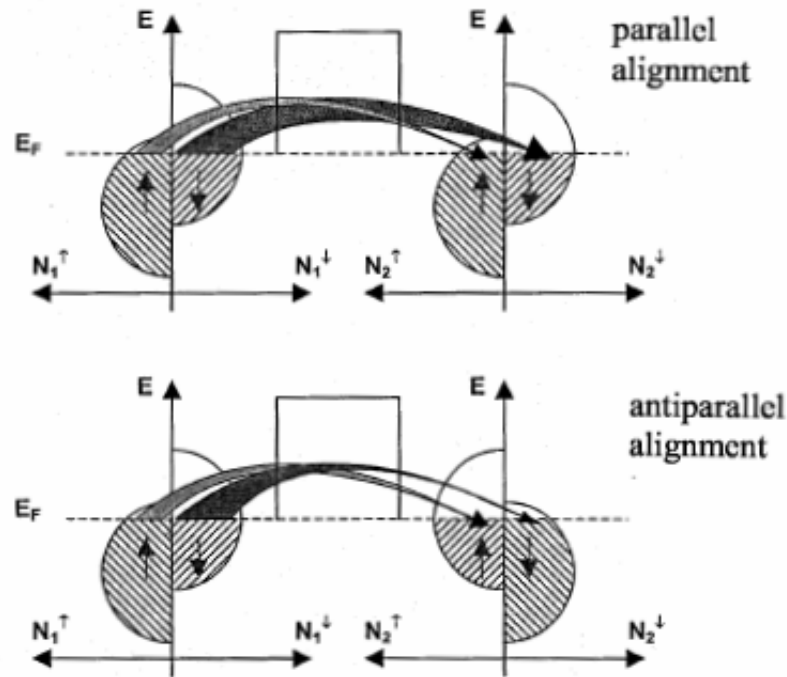


Figura 1.11: Schema della densità degli stati per i due elettrodi magnetici nelle configurazioni parallela ed antiparallela delle magnetizzazioni. Nel modello di Jullière, la conduttività di ogni canale è proporzionale alla densità degli stati di spin sia dell'emettitore che dell'elettrodo collettore. La conduttività della barriera di tunneling, somma della conduttività dei due canali, risulta fortemente dipendente dalla configurazione della magnetizzazione.

Si può affermare che i fattori più importanti che influenzano il valore di tale effetto magnetoresistivo siano la qualità della barriera, le impurezze nel contatto ferromagnete/isolante, in aggiunta a ben definiti e distinti valori di campo coercitivo nei due elettrodi. Helman ed Abeles [23] hanno dedotto un modello per spiegare il tunneling derivante dalla polarizzazione dello spin tra grani ferromagnetici immersi in una matrice isolante. In tale modello, il sistema granulare è rappresentato da una rete di conduttanze con particelle metalliche connesse debolmente: l'aspetto magnetico è descritto attraverso l'aggiunta di un termine energetico ulteriore che tiene conto dell'energia di scambio derivante allorché i momenti magnetici dei grani non sono paralleli e l'elettrone conserva la sua direzione dello spin nel tunneling (energia $\sim J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$, con J costante di accoppiamento di scambio degli elettroni attivi nel tunneling entro i grani ferromagnetici e \mathbf{S}_i lo spin totale

di un dato grano). Gli autori dedussero che sotto l'applicazione di un campo magnetico, la magnetoresistenza dei grani ferromagneticamente accoppiati poteva essere espressa come

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\left(\frac{JP}{4k_B T}\right)[m^2(H,T) - m^2(0,T)] \quad (1.28)$$

in cui $m = M/M_s$. Per massimizzare la TMR è rilevante l'uso di materiali che siano dotati di un P elevato: nei metalli ferromagnetici 3d P^2 risulta molto minore di 1. P risulta inoltre funzione non soltanto del materiale ferromagnetico ma anche del materiale isolante costituente la barriera di tunneling. Infine, svolgendo comparazioni con la GMR in multistrati, i sistemi TMR sono tali da lavorare sempre nella configurazione CPP.

1.2.6 MAGNETORESISTENZA BALLISTICA

La magnetoresistenza ballistica (BMR – Ballistic MagnetoResistance) è stata rilevata in nanocontatti tra due materiali ferromagnetici, con valori del rapporto magnetoresistivo a temperatura ambiente, $[\rho(0) - \rho(H_s)]/\rho(H_s)$, del 200-300% con valori di $H_s \approx 100$ Oe per Ni-Ni [24] e Co-Co [25]. Tale effetto magnetoresistivo è legato allo scattering dipendente dallo spin, attivo alle pareti di dominio intrappolate nella regione di costrizione quando questa risulta dell'ordine di alcune distanze atomiche. In questo caso la larghezza della parete di dominio δ_w non è molto maggiore della lunghezza d'onda di Fermi λ_F ed il trasporto elettronico diviene ballistico piuttosto che diffusivo, tipico quest'ultimo dei materiali macroscopici. Quando la larghezza di costrizione diviene comparabile a λ_F la conduttanza nei materiali magnetici risulta quantizzata in unità di e^2/h . La BMR decresce molto velocemente quando la dimensione del contatto s'incrementa ad alcune centinaia di atomi.

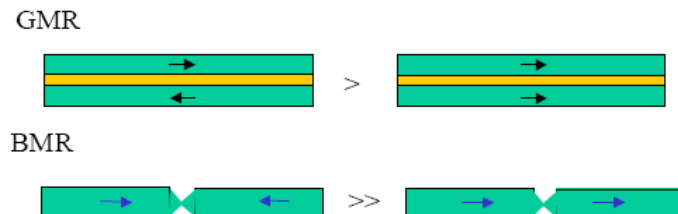


Figura 1.12: Comparazione schematica tra i due effetti magnetoresistivi: GMR in strutture multistrato e BMR.

Tatara ed altri [25] hanno mostrato che nel caso di contatto tra ferromagneti identici vale la seguente relazione per il rapporto magnetoresistivo ballistico

$$BMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} = \frac{2P^2}{1 + P^2} F(\delta_w, \lambda_F) \quad (1.29)$$

con P , coefficiente di polarizzazione precedentemente definito in (1.26), mentre la funzione F risulta idonea a descrivere lo scattering attivo all'attraversamento delle pareti di dominio. Nel limite non-adiabatico [26], gli spin elettronici non cambiano la loro direzione all'attraversamento della parete di dominio: in tal caso $F=1$ e $BRM=2P^2/(1+P^2)$, espressione quest'ultima che risulta simile a quanto ottenuto nel caso della TMR in giunzioni ferromagnete/isolante/ferromagnete. In accordo a quanto sostenuto da Garcia [27], tale similitudine nelle espressioni ottenute per i due processi risultano dal matching tra le funzioni d'onda elettroniche presenti all'estremità di entrambi i contatti o della barriera presente nel tunneling.

1.2.7 MAGNETORESISTENZA COLOSSALE

La magnetoresistenza colossale (CMR – Colossal MagnetoResistance) è un effetto evidenziato in una famiglia di specifici composti, dette perovskiti, dalla forma $A_{1-x}B_xMnO_3$ con A costituito alternativamente dagli elementi (La, Pr, Nd, Sm), mentre B=(Ca, Sr, Ba). Le perovskiti sono materiali ceramici cristallini alla cui famiglia appartiene anche il manganato di lantanio $LaMnO_3$. La loro è una semplice struttura cubica che contiene tre differenti ioni nella forma ABO_3 , dove gli atomi A e B rappresentano ioni di valenza +3, mentre l'ossigeno è lo ione di valenza -2. Questa struttura può essere immaginata come un reticolo cubico a facce centrate con atomi A ai vertici e atomi O sulle facce. L'atomo B è al centro del reticolo. Nel caso del $LaMnO_3$ il lantanio è lo ione A, mentre il manganese è lo ione B (Fig. 1.13).

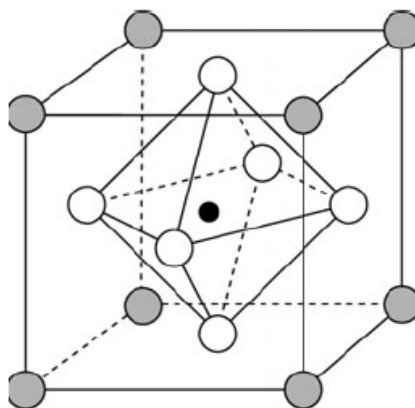


Figura 1.13: Struttura del reticolo cristallino del LaMnO_3 : in grigio i siti del La^{3+} , in bianco quelli del O^{2-} , in nero il sito del Mn^{3+} .

Le perovskiti “ideali” sono degli isolanti elettrici: tutti i siti atomici sono occupati e forti legami ionici rendono difficile lo spostamento degli elettroni attraverso il cristallo. Quando però la struttura cubica e simmetrica delle perovskiti viene “distorta”, ad esempio attraverso il drogaggio con opportuni elementi, il cristallo può mostrare proprietà di conduzione diverse, comportandosi, a seconda dei casi, da conduttore, semiconduttore o superconduttore. Già nel 1950 - studiando le proprietà di trasporto di campioni policristallini di manganiti $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$, in cui D era calcio, stronzio o bario - Jonker e Van Santen scoprirono il fenomeno della CMR [28]. L'effetto colossale lo si osserva nel regime metallico. Nei primi anni dopo la scoperta, questa proprietà delle manganiti suscitò notevole interesse per le possibili applicazioni nella sensoristica magnetica. In seguito fu poi realizzato che l'utilizzo tecnologico della CMR era estremamente complesso, dato che l'effetto mostrato a basse temperature necessitava di campi magnetici dell'ordine di diversi Tesla. Ricerche recenti [29] hanno mostrato che la transizione da isolante a metallo può presentarsi a temperatura ambiente. In figura 1.14 è mostrato l'andamento della resistenza elettrica del $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (con $x=0,3$) in funzione della temperatura, in assenza e in presenza di un campo magnetico. L'applicazione del campo magnetico pari a 6 Tesla riduce fortemente il valore della resistenza elettrica offerta dal campione, ma ciò accade soltanto quando il materiale presenta valori della temperatura vicini alla propria T_{Curie} .

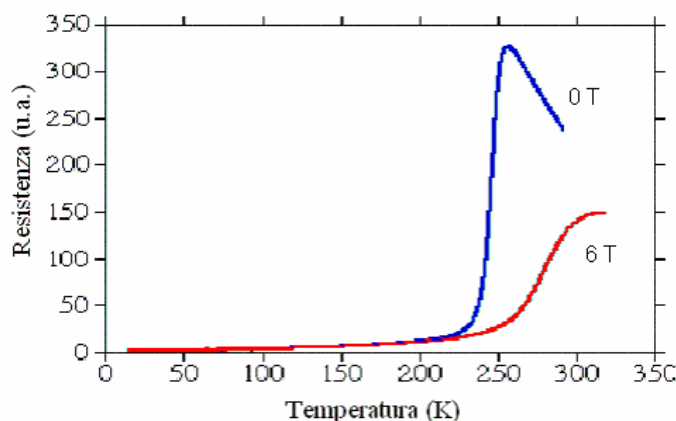


Figura 1.14: Curve resistive del $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ in funzione della temperatura, per due valori del campo magnetico applicato: 6 T (curva rossa), campo assente (curva blu).

Attualmente l'interesse verso le manganiti è incentrato sulla ricerca di base, nel tentativo di comprendere l'origine fisica della magnetoresistenza colossale e delle transizioni di fase, da antiferromagnetica a ferromagnetica nelle manganiti drogate del tipo $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$. Le ricadute applicative possono essere molteplici, principalmente nella forma di film sottili epitassiali, come dispositivi elettronici in microelettronica e in opto-elettronica, ma anche come sensori magnetici e testine per dischi rigidi. Le proprietà magnetiche e di conduzione elettrica esibite dalle manganiti sono legate alla comparsa di uno stato a valenza mista del manganese, in seguito alla deformazione dei suoi orbitali atomici all'interno del reticolo cristallino, conseguenza del drogaggio con uno ione bivalente D^{2+} . Nei composti ottenuti mediante la completa sostituzione dello ione trivalente La^{3+} con uno ione bivalente, come ad esempio il composto CaMnO_3 , il manganese assume una valenza 3+, mentre nel composto parente LaMnO_3 presenta valenza 4+. Nei composti del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, il manganese assume uno stato di valenza "intermedio" tra Mn^{3+} e Mn^{4+} , definito appunto valenza mista [29]. Una conferma indiretta che la percentuale di elemento drogante sia fondamentale nel determinare le proprietà di conduzione di tali composti viene dai numerosi studi effettuati su campioni policristallini di $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Questi mostrano, ad esempio, un comportamento da isolante ferromagnetico in corrispondenza di valori bassi ed alti di x ; per valori attorno a $x \approx 0.33$, il composto si comporta invece come un metallo ferromagnetico [29]. Nel LaMnO_3 , la configurazione degli orbitali più esterni dello ione manganese è $3d^4$. Ogni ione manganese è circondato da sei ioni di ossigeno, in configurazione di ottaedro, come si può immaginare a partire dal singolo reticolo mostrato

in Fig. 1.13 . Quando il LaMnO_3 viene drogato, l'energia del Mn^{4+} resta inalterata, mentre quella di Mn^{3+} viene abbassata, causando la distorsione dell'ottaedro. Il campo all'interno del cristallo provoca lo splitting dei livelli 3d in due set (vedi Fig. 1.15). Gli orbitali degeneri d_{zz} e d_{xy} , vengono chiamati orbitali e_g . Anche i tre orbitali inferiori, denominati t_{2g} , sono degeneri. Gli orbitali e_g sono orientati verso gli ioni ossigeno vicini, mentre i livelli t_{2g} hanno nodi lungo quelle direzioni. Questo significa che gli orbitali e_g possono sovrapporsi agli orbitali p dell'ossigeno.

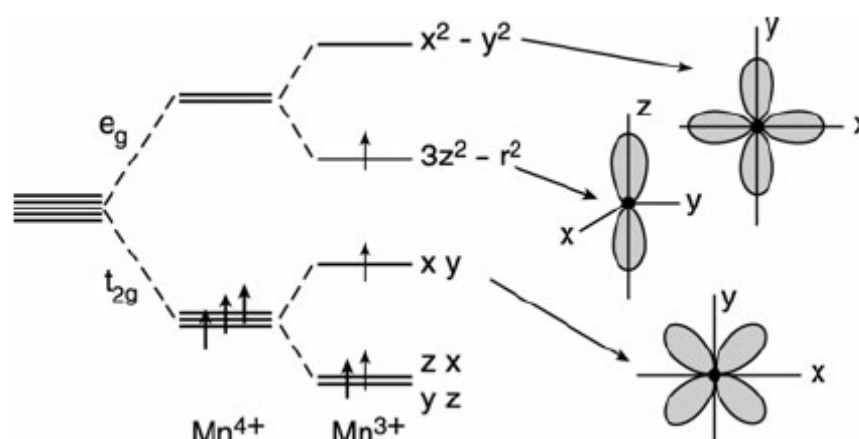


Figura 1.15: Splitting dei livelli energetici del Mn^{4+} e del Mn^{3+} in una manganite drogata del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Le proprietà magnetiche delle manganiti sono legate all'interazione di scambio tra gli spin degli ioni Mn, controllate dalla sovrapposizione degli orbitali d del Mn con quelli dell'ossigeno, che possono essere del tipo: $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ oppure del tipo $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$. In particolare in quest'ultimo caso, si evidenzia un comportamento fortemente ferromagnetico, interpretato in termini di meccanismo di doppio scambio (DE - Double Exchange) [29,30] per cui gli ioni del manganese si scambiano la valenza attraverso un simultaneo salto dell'elettrone e_g del Mn^{3+} verso l'orbitale p dell'ossigeno, e dall'orbitale p dell'ossigeno all'orbitale vuoto e_g del Mn^{4+} . Il meccanismo del doppio scambio è alla base della conduzione elettrica nelle manganiti. In definitiva, nei materiali CMR la conduzione si presenta mediante hopping e non mediante conduzione metallica. L'ordine magnetico nelle strutture CMR si esplica su scala atomica ed è prodotto da un meccanismo di scambio indiretto, mentre l'ordinamento magnetico nei materiali GMR avviene su lunghezze di alcune decine di Angstrom ed è prodotto da interazione RKKY.

In definitiva, restano ancora aperti le due principali problematiche legate all'utilizzo di materiali CMR: elevato rapporto magnetoresistivo ristretto però intorno alla temperature di Curie del materiale e necessità di campi applicati molto intensi per indurre grandi valori dell'effetto magnetoresistivo.

1.3 APPLICAZIONI TECNOLOGICHE DELLA MAGNETORESISTENZA

La gran parte delle applicazioni che utilizzano l'effetto magnetoresistivo richiedono strutture di grande sensibilità, dotate di elevati valori di $(\partial R/\partial H)$ ai più bassi campi possibili. Ad esempio, sensori magnetoresistivi da adoperarsi nella registrazione magnetica necessitano generalmente di variazioni di resistenza elevate già per campi di 10 Oe [31]. Come già annotato, sino ad alcuni anni fa materiali come il $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, anche conosciuto come *permalloy* (Py), erano abbondantemente utilizzati a questo scopo. Film con spessori ≥ 100 nm di questo materiale sono in grado di raggiungere valori del rapporto magnetoresistivo di poco inferiori al 4% a temperatura ambiente per campi minori di 1 Oe. Si noti comunque che la tipica temperatura operativa in un disco magnetico per lo stoccaggio di dati informatici è significativamente più elevata della temperatura ambiente [32]. Oggi, il materiale ai poli delle testine induttive di scrittura correntemente utilizzato è invece una lega $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ [33]. Affinché strutture magnetoresistive siano impiegabili come sensori nel campo della tecnologia dell'informazione, esse devono però possedere ulteriori importanti proprietà, quali la stabilità magnetica e la riproducibilità, la stabilità anche alle temperature più elevate richieste per la processazione del sensore magnetoresistivo, bassa magnetostrizione così da essere insensibile a deformazioni che possono determinarsi durante la processazione, la stabilità contro l'elettromigrazione indotta dalla densità delle correnti che nel materiale possono fluire al fine di ottenere il segnale richiesto, la stabilità nei confronti della corrosione eventualmente attivata dall'ambiente in cui il materiale si troverà ad operare. Elementi sensori nella forma di film sottili possono essere impiegati come elementi passivi (esempio molto attuale è costituito da sensori GMR in uso in device *anti-locking* ad esempio nel sistema ABS delle automobili). Più generalmente, un sensore magnetoresistivo è connesso in un circuito dotato di propria alimentazione, restituendo un segnale di uscita di tensione pari a:

$$U_{OUT} = S \cdot U_{IN} \cdot \frac{\Delta R}{R_0} \quad (1.30)$$

dove con U_{OUT} e U_{IN} sono indicate rispettivamente le tensioni di uscita e di alimentazione, con S la sensibilità della struttura e con $\Delta R/R_0$ la sua variazione di resistenza con il campo. Trasduttori di corrente magnetoresistivi sono oggi molto adoperati nella misura di corrente (sino ad oltre 300 A), ma materiali magnetoresistivi sono impiegati anche nella conversione di altre grandezze elettriche in uscite standardizzate, come ad esempio moltiplicatori, convertitori di potenza o semplici dispositivi d'isolamento. Un potenziometro senza contatto può essere immaginato costituito da sensori GMR multistrato, in numero di due così da ricoprire tutto l'angolo giro. Viene quindi restituito un segnale sinusoidale che dipende dalla direzione di rotazione del campo magnetico: in un range di 4-28 kA/m la variazione di resistenza non dipende dall'ampiezza del campo. Sebbene l'intera variazione di resistenza non è molto ampia, può essere sufficiente per applicazioni elettroniche o misure d'angolo. Sensori magnetoresistivi sono anche adoperati per rivelare spostamenti lineari di posizione, velocità, accelerazione o tattile, rivelando la posizione di un magnete in movimento, oppure laddove il sensore in moto cambi posizione rispetto ad un magnete fisso. Ciò anche in condizione di assenza di luce, oppure operando anche attraverso movimenti lenti, i quali pongono invece dei limiti all'utilizzo del metodo induttivo. Le testine magnetiche sono evidentemente capaci di rivelare il campo magnetico presente su un supporto magnetico. Rispetto alle normali testine induttive, quelle magnetoresistive presentano numerosi vantaggi, come l'indipendenza dalla velocità del supporto magnetico, dimensioni molto minori, maggiore sensibilità ed economicità. Uno svantaggio è però senz'altro costituito dall'impossibilità di essere adibite alla scrittura del dato. La possibilità di rilevare campi magnetici mediante sensori magnetoresistivi anisotropi fu proposta nel 1971 e nel 1980 la Philips introdusse nel mercato il primo sistema commerciale a nastro che faceva uso di testine magnetoresistive. Grande utilizzo di esse viene oggi fatto nella lettura di card magnetiche, sulla cui striscia magnetica sono registrate linee di flusso magnetico corrispondenti a sequenze dei valori logici '1' e '0', con una media di circa 100 transizioni per cm. Queste transizioni, analogamente a quelle presenti nel disco magnetico dei supporti di storage informatico, sono rivelate dal sensore come variazioni di campo nel passaggio da un valore positivo del momento magnetico locale presente nel supporto ad uno negativo nel caso del bit '1', mentre il bit '0' corrisponde all'assenza nella variazione dell'orientazione locale del momento (vedasi Fig. 1.16). L'ampiezza del campo rivelato varia naturalmente in base alla distanza della testina dalla striscia o dalla superficie del disco. Si noti come, in passato, le tradizionali testine induttive permettevano di muovere la card magnetica sino a velocità di 10 cm/s al

fine di una corretta lettura del dato, oggi testine magnetoresistive possono operare con velocità superiori a 200 cm/s.

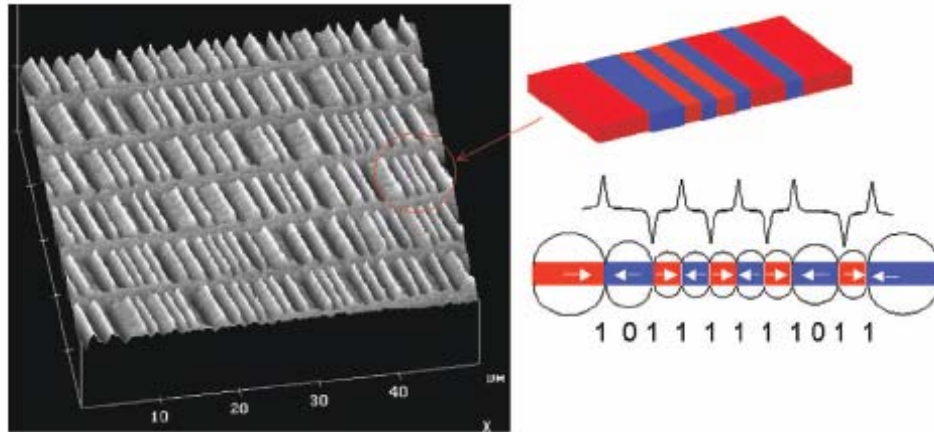


Figura 1.16: Microfotografia a forza magnetica di un disco per lo scoraggio di dati informatici [33]. I picchi e le valli rappresentano il flusso magnetico generato da transizioni da polo nord a polo sud magnetico. Una transizione nel mezzo rappresenta un bit '1', l'assenza di transizioni corrisponde invece ad un bit '0'.

Quando l'orientazione dei momenti magnetici locali che rappresentano i bit di dati sono nella direzione della traccia di registrazione, si parla di registrazione longitudinale. Mentre le testine di scrittura per hard-disk sono fondamentalmente dei trasduttori magnetici induttivi (Fig. 1.17), le attuali testine di lettura sono rappresentate da sistemi GMR multistrato, nella forma degli spin-valve già esaminati nel paragrafo 1.2.4 . Il sensore magnetoresistivo è collegato a due contatti ohmici che hanno lo scopo di condurre la corrente di polarizzazione e di monitorare la resistenza del dispositivo. Con una sorgente di corrente collegata al sensore, infatti, il passaggio di una transizione al di sotto dello spin-valve determina a tensione con la polarità determinata dal segno dei poli magnetici della transizione. Alti rapporti GMR permettono al sensore elevati valori del rapporto segnale-rumore, ed è ciò che ha permesso di mantenere l'ampiezza del segnale di tensione rilevato quasi allo stesso livello, negli anni, nonostante la larghezza della traccia di lettura sia costantemente diminuita. L'ampiezza del segnale di una testina spin-valve risulta oggi di circa 1 mV con una larghezza della traccia inferiore a $0.2 \mu\text{m}$ ed in presenza di una densità di corrente di 10^8 A/cm^2 .

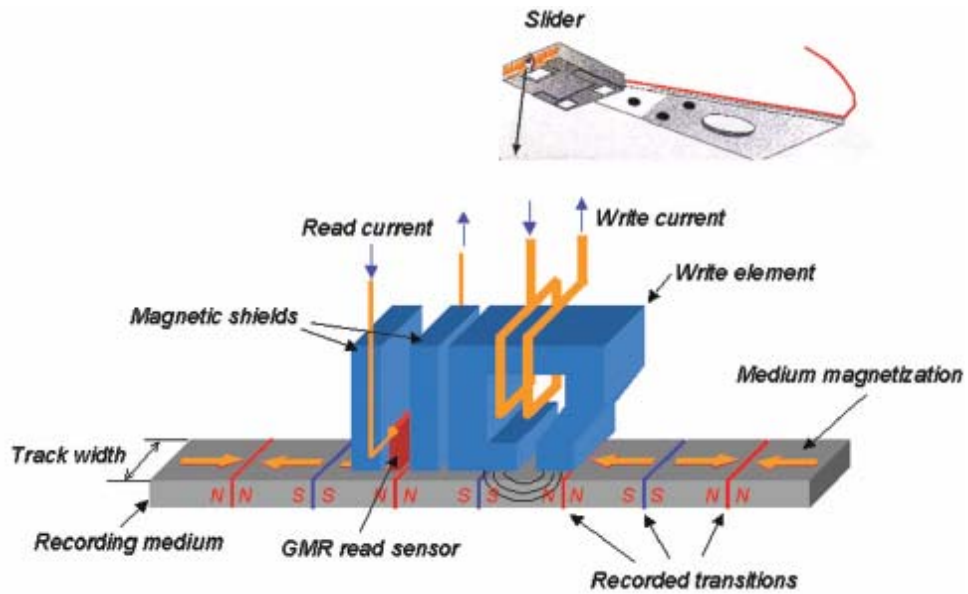


Figura 1.17: Schema di registrazione longitudinale usata negli hard-disk. La testina di registrazione consiste di un elemento di scrittura induttivo e di un elemento di lettura GMR. Il campo generato tra le estremità dell'elemento di scrittura magnetizza il mezzo che costituisce la traccia di registrazione.

Una promettente evoluzione delle testine spin-valve è costituita dai sensori di lettura che fanno uso di giunzioni tunnel magnetiche, come quella mostrata in Fig. 1.18 . Queste hanno quasi identica struttura, eccetto che lo strato separatore tra i due magnetici non è più un metallo, come ad esempio il Cu, bensì una barriera sottile, 1 nm, di un isolante quale Al_2O_3 . Per una tensione di bias costante, l'ampiezza della corrente di tunneling attraverso la barriera dipende dall'orientazione relativa dei due strati magnetici adiacenti. Il beneficio della giunzione tunnel magnetica è la grande ampiezza del segnale determinata dall'elevato valore della resistenza della barriera tunnel.

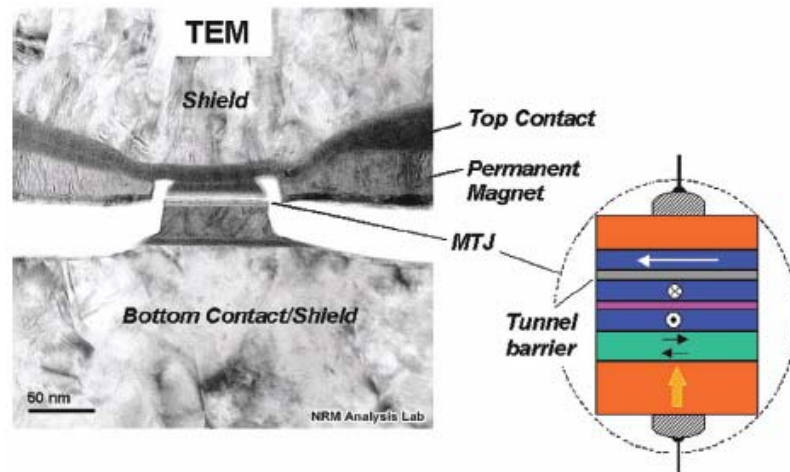


Figura 1.18: Microfotografia elettronica in trasmissione di una sezione di una testina di lettura costituita da una giunzione tunnel magnetica, con a destra uno schema della sua struttura [33].

Se l'ideale sarebbe poter “scrivere” su ogni singola particella del disco o nastro granulare, naturalmente nella realtà le testine non hanno dimensioni tanto piccole: viene quindi registrato come unico bit tutto l'aggregato di particelle presenti nella regione tra le espansioni polari della testina di scrittura. Attualmente, sul piatto magnetico del disco, il singolo bit viene immagazzinato in un'area di circa 100 cristalli con diametro medio inferiore ai 10 nm. Generalmente i dischi presenti nei computer sono prodotti mediante tecniche di deposizione per sputtering, cui si farà cenno nel capitolo 3. I grani nella gran parte dei film sottili usati per questo scopo sono leghe di CoCrPt, spesso addizionate con un elemento come il Ta, depositate su substrati di vetro o alluminio. La dimensione dei grani è un elemento importante per ridurre il rumore presente all'atto del rilevamento della transizione e permettere la riduzione della larghezza della traccia e la crescita della densità areale di registrazione del dato. Attualmente, come citato, la dimensione dei grani risulta di circa 10 nm in diametro: un'ulteriore riduzione si scontra con il fenomeno del superparamagnetismo. La barriera di energia che preserva la direzione del momento magnetico in un grano è KV , prodotto tra la costante di energia di anisotropia magnetica e il volume del grano. Se tale barriera di energia diviene comparabile all'energia termica $k_B T$, dove k_B è la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta, il momento magnetico del grano può spontaneamente modificarsi attivandosi termicamente, determinando la cancellazione del dato registrato. Per mantenere il cosiddetto tempo di ritenzione del dato sufficientemente elevato in un hard-disk, deve valere la seguente disuguaglianza:

$$\frac{KV}{k_B T} \geq 40 \quad (1.31)$$

Per i grani di Co in lega, $K=2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, ottenendo la dimensione critica del diametro di un grano pari a $\sim 9 \text{ nm}$. Per permettere un'ulteriore riduzione del volume del grano si dovrebbe aumentare la costante di anisotropia, ma quest'ultima incide sulla coercitività del mezzo con un proporzionale aumento che naturalmente renderebbe estremamente difficoltosa la scrittura. Attualmente sono allo studio soluzioni di natura chimica che utilizzano le proprietà di organizzazione dei cristalli di particolari leghe di Fe e Pt (strutture SOMA – Self Organized Magnetic Array). In questo modo sarà possibile creare piattelli con strutture di memorizzazione più ordinate, in grado di immagazzinare i dati in celle dalle dimensioni ben definite. I mezzi autoassemblati FePt permettono di ottenere grani di 4 nm di diametro con anisotropia cristallina di $6.6 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ [34,35]. Anche se i grani sono magneticamente stabili, la coercitività di questo mezzo rasenta però i 5 T . Il metodo attuale per superare queste difficoltà e spingere verso l'alto la densità d'immagazzinamento del dato è stato trovato nella registrazione perpendicolare, che permette di ottenere bit più piccoli e più vicini tra loro. Il primo disco rigido della storia, il RAMAC 350 (Random Access Method of Accounting and Control) realizzato da IBM e introdotto sul mercato il 13 settembre del 1956, sfruttava l'architettura di scrittura longitudinale; in realtà già nel 1955 IBM aveva instaurato un gruppo di ricerca per la realizzazione di una nuova unità che facesse uso della tecnologia di registrazione perpendicolare, progetto ADF (Advanced Disk File), come fu denominato, che - sebbene tecnologicamente riuscito - non abilitò la creazione su vasta scala di queste unità in quanto comunque affette da numerosi guasti. Nella registrazione perpendicolare (si veda la Fig. 1.19) il momento magnetico nel mezzo è perpendicolare al piano del film, a causa della forte anisotropia magnetocristallina nei grani della lega di Co adoperata. Il campo della testina, sottostante alle espansioni polari, è altrettanto nella direzione perpendicolare: il mezzo magnetico è depositato su un sottostrato magnetico soft che fornisce un efficiente cammino di ritorno per il flusso indotto dalla testina, quasi come un'immagine riprodotta di quest'ultima, così da raddoppiare il campo di registrazione. Un campo di scrittura più elevato permette dunque l'utilizzo di un mezzo dotato di coercitività più alta e, conseguentemente, una maggiore densità areale di registrazione, pur conservando idonei tempi di ritenzione del dato. Tra il 2005 e il 2006 Toshiba e Seagate hanno già introdotto dischi da $1.8''$ e $2.5''$, rispettivamente, che utilizzano la tecnologia di registrazione perpendicolare.

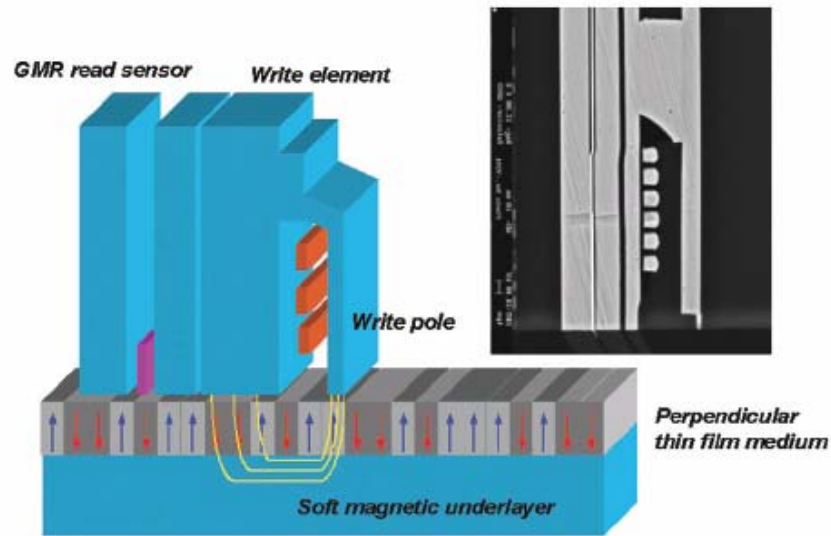


Figura 1.19: Schema di registrazione perpendicolare. Il sottostrato magnetico soft nel mezzo agisce come cammino di ritorno efficiente per il flusso del campo di scrittura, divenendo parte effettiva della testina di scrittura, riproducendola quasi come immagine e raddoppiando il campo di registrazione, consentendo così una maggiore densità di scrittura rispetto alla registrazione longitudinale. La micrografia elettronica in trasmissione mostrata in alto a destra mostra una sezione di una testina di registrazione perpendicolare capace di raggiungere elevate densità di registrazione areale (150 Gbit/in^2) [33].

BIBLIOGRAFIA CAP. 1

- [1e] F. Carmona, R. Canet, P. Delhaes, Piezoresistivity of heterogeneous solids, J. Appl. Phys., 61 (1987) 2550.
- [2e] J. Yamaki, O. Maeda, Y. Katayama, Electrical conductivity of conductive filler-polymer composites, Rev. Electr. Commun. Lab., 26 (1978) 616.
- [3e] J. Kost, M. Narkis, A. Foux, Effects of axial stretching on the resistivity of carbon black filled silicone rubber, Polym. Eng. Sci., 23 (1983) 567.
- [1] W. Thomson, On the electro-dynamic qualities of metals: effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and iron, Proc. Roy. Soc., 8 (1857) 546.
- [2] E. H. Hall, On a new action of the magnet on electric currents, Am. J. Math., 2 (1879) 287.
- [3] A. B. Pippard, *Magnetoresistance in metals*, Cambridge University Press, (1989).
- [4] M. Kohler, Theorie der Magnetischen Widerstandseffekte in Metallen, Ann. Phys., 6 (1949) 18.
- [5] J. P. Jan, Galvanomagnetic and thermomagnetic effects in metal, *Solid State Physics* vol. 5, Academic Press (1957).
- [6] T. R. McGuire, R. I. Potter, Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys, IEEE Trans. Magn., Mag-11 (1975) 1018.
- [7] E. Englert, Change of electric resistivity in longitudinal and transverse magnetic fields, Ann. Physik, 14 (1932) 589.
- [8] O. Stierstadt, Change of electric conductance of ferromagnetic materials in longitudinal fields, Physik Z., 31 (1930) 561.
- [9] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, Phys. Rev. B, 39 (1989) 4828.
- [10] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, Phys. Rev. Lett., 61 (1988) 2472.

- [11] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers, *Phys. Rev. Lett.*, 57 (1986) 2442.
- [12] N. F. Mott, The electrical conductivity of transition metals, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, 153 (1936) 699.
- [13] N. F. Mott, Electrons in transition metals, *Adv. Phys.*, 13 (1964) 325.
- [14] I. A. Campbell, A. Fert, *Ferromagnetic Materials*, North Holland, (1982).
- [15] A. Fert, I. A. Campbell, Two-current conduction in nickel, *Phys. Rev. Lett.*, 21 (1968) 1190.
- [16] A. Fert, I. A. Campbell, Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys, *J. Phys. F*, 6 (1976) 849.
- [17] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992) 3745.
- [18] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992) 3749.
- [19] M. Rubinstein, Classical theory of giant magnetoresistance in granular metals, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 3830.
- [20] S. Zhang and P. M. Levy, Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films, *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 5315.
- [21] R. Meservey, P. M. Tedrow, P. Fulde, Magnetic field splitting of the quasiparticle states in superconducting aluminum fields, *Phys. Rev. Lett.*, 25 (1970) 1270.
- [22] M. Jullière, Tunneling between ferromagnetic films, *Phys. Lett. A*, 54 (1975) 225.
- [23] J. S. Helman, B. Abeles, Tunneling of spin-polarized electrons and magnetoresistance in granular Ni films, *Phys. Rev. Lett.*, 37 (1976) 1429.
- [24] N. García, M. Muñoz, Y.-W. Zhao, Magnetoresistance in excess of 200% in ballistic Ni nanocontacts at room temperature and 100 Oe, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999) 2923.

- [25] G. Tatara, Y.-W. Zhao, M. Muñoz, N. García, Domain wall scattering explains 300% ballistic magnetoconductance of nanocontacts, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999) 2030.
- [26] C. A. Dartora, G. G. Cabrera, Quantum transport properties of a two-channel atomic-sized magnetic contact, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 64456.
- [27] N. García, Conducting ballistic magnetoresistance and tunneling magnetoresistance: pinholes and tunnel barriers, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 1351.
- [28] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica*, 16 (1950) 337.
- [29] A. M. Haghiri-Gosnet, J. P. Renard, CMR manganites: physics, thin films and devices, *J.Phys.D: Appl.Phys.*, 36 (2003) R127.
- [30] C. Zener, Interaction between the d shells in the transition metals, *Phys. Rev.*, 81 (1951) 440.
- [31] A. Edelstein, Advances in magnetometry, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19 (2007) 165217.
- [32] S. S. Parkin, Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 25 (1995) 357.
- [33] J.-G. Zhu, New hights for hard disk drives, *Materials Today*, Luglio/Agosto (2003) 22.
- [34] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, *Science*, 287 (2000) 1989.
- [35] H. Zeng, S. Sun, T. S. Vedantam, J. P. Liu, Z.-R. Dai, Z.-L. Wang, Exchange-coupled FePt nanoparticle assembly, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 2583.

Capitolo 2

MATERIALI MICROCOMPOSITI ELASTORESISTIVI

Dopo aver inquadrato i parametri che intervengono nella produzione dei materiali compositi polimerici, vengono introdotte le proprietà elettriche di tali materiali, collocandole in una opportuna cornice storica di sviluppo scientifico. Segue un'approfondita relazione delle modalità di produzione e caratterizzazione dei nuovi materiali sviluppati, esibendo i risultati inerenti le loro proprietà elastoresistive e magnetoresistive.

2.1 NOTE INTRODUTTIVE

Materiali costituiti essenzialmente da un polimero in cui vengono disperse particelle metalliche, sono oggetto, da diversi anni, di uno studio intenso da parte delle maggiori élite scientifiche mondiali, consapevoli delle molteplici, eclettiche, nuove proprietà fisiche che insorgono dal connubio di due o più materiali tra loro chimicamente differenti, proprietà non ottenibili attraverso l'uso separato dei singoli componenti. Se fino ad ora molti lavori sperimentali hanno focalizzato la loro attenzione sugli aspetti legati alle proprietà di resistività DC e piezoresistività di tale classe di compositi [1-6], di gran lunga minore è il numero di quelli dedicati a misure di effetto Hall e resistività AC [7-9], e pochissimi sono infine gli approfondimenti nel campo delle proprietà magnetoresistive [10-12].

L'uso di una matrice elastomerica in cui sono uniformemente disperse particelle micrometriche ferromagnetiche permette di realizzare un composito in cui le proprietà elastiche si correlano alle proprietà magnetiche ed alla capacità di conduzione elettrica, dando vita a un materiale elastomagnetico e/o elastoresistivo. Acclarata la modulazione della resistività al variare della deformazione volumetrica del materiale, a concentrazioni superiori a quella che contraddistingue la cosiddetta soglia di percolazione - che, in un grafico resistività vs. concentrazione di riempitori conduttivi (come ad esempio quello schematizzato in Fig. 2.1), separa la regione di comportamento elettrico isolante da quella in cui si palesano le proprietà conduttive - ci si aspetta che tale materiale possa esibire, come un conduttore, proprietà sensibili ai campi magnetici, come effetto Hall o magnetoresistenza. Il composito potrebbe in questo modo annoverarsi nella classe dei così definiti *smart materials* (materiali intelligenti), oltre che contribuire, attraverso lo studio degli

effetti succitati, al tentativo di comprendere i meccanismi di conduzione attivi in tale classe di sistemi complessi disordinati [13,14].

L'indagine sperimentale ha previsto inizialmente l'impiego di due serie di compositi differenziatesi nella matrice polimerica siliconica ospitante particelle micrometriche di nichel. La misura della resistività al variare della frazione volumetrica della carica conduttiva, condotta per ciascun composito, ha permesso di stigmatizzare il ruolo della matrice nella connotazione delle proprietà di trasporto elettrico di tali materiali. Inoltre, i dati raccolti suffragherebbero la tesi che pone l'effetto dello *spot* di contatto tra le particelle, e la loro microstruttura all'interno del composito, quali elementi determinanti per la caratterizzazione elettrica di quest'ultimo. Il successivo studio della resistività al variare della deformazione uniassiale applicata ha quindi ribadito l'importante ruolo svolto dalla matrice elastomerica nel determinare quelle proprietà interrelate meccaniche ed elettriche: interazioni che possono rendere fortemente protagonisti tali materiali nella progettazione e realizzazione di dispositivi sensoristici di deformazione e/o d'impatto, anche alla luce della economicità dei materiali impiegabili e della facilità di lavorazione e modellazione. Si è quindi proceduto ad investigare le proprietà resistive connesse allo stato di magnetizzazione delle due serie di compositi, focalizzando attenzione particolare sui campioni a maggior concentrazione di particelle, dove è maggiormente atteso poter riscontrare sensibilità a campi magnetici esterni.

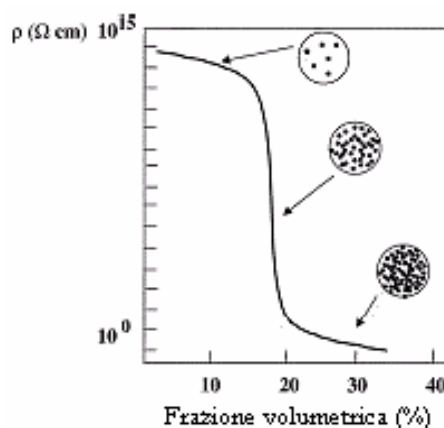


Figura 2.1: Descrizione schematica dell'andamento della resistività in funzione della concentrazione di particelle conduttive isotrope per un generico materiale composito costituito da elastomero + particelle conduttive.

2.2 MATERIALI COMPOSITI POLIMERICI CONDUTTIVI

Mentre i polimeri convenzionali possiedono un numero insufficiente di portatori di carica delocalizzati, una loro modifica atta ad incrementare il numero di tali portatori e/o la loro mobilità permette di ottenere alti valori di conduttività elettrica e termica. Tale fine è raggiunto mediante addizione di metalli o metalloidi, così da mutare la distribuzione degli stati occupati, usando tre differenti metodi di composizione:

1. dispersione di polveri o fibre di metalli o metalloidi in liquidi termoindurenti o in resine termoplastiche;
2. misture di polveri di metalli o metalloidi e polveri polimeriche compattate mediante pressione a freddo o a caldo;
3. addizione di tracce metalliche nella forma di catalizzatori o complessi organometallici.

Laddove entrambe le componenti abbiano natura particellare, l'impacchettamento delle particelle metalliche nella matrice polimerica è avvenuto negli anni attraverso due metodiche di distribuzione diverse: *random* e *segregata*. Nel metodo d'impacchettamento random entrambe le specie particellari sono simili in dimensione e forma e possono occupare qualsiasi sito: la continuità degli aggregati conduttivi si presenta attraverso la possibilità di contatto tra particelle adiacenti. Con la distribuzione segregata le microscopiche particelle metalliche, di dimensioni minori rispetto a quelle del polimero semicristallino, vengono a situarsi negli interstizi tra queste ultime, con contatti di interprossimità lungo la struttura reticolata, come visibile nella schematizzazione di Fig.2.2. In ogni caso, dal punto di vista macroscopico anche questa distribuzione risulta random, dato che entrambe le fasi sono relativamente piccole ($<150\mu\text{m}$). Le microstrutture di base generabili variando dimensione delle particelle e frazione volumetrica della fase dispersa, schematizzate anche nella Fig. 2.2, sono dunque riconducibili a:

- I. random e isolate,
- II. random ma continue,
- III. segregate ma isolate,
- IV. segregate e continue.

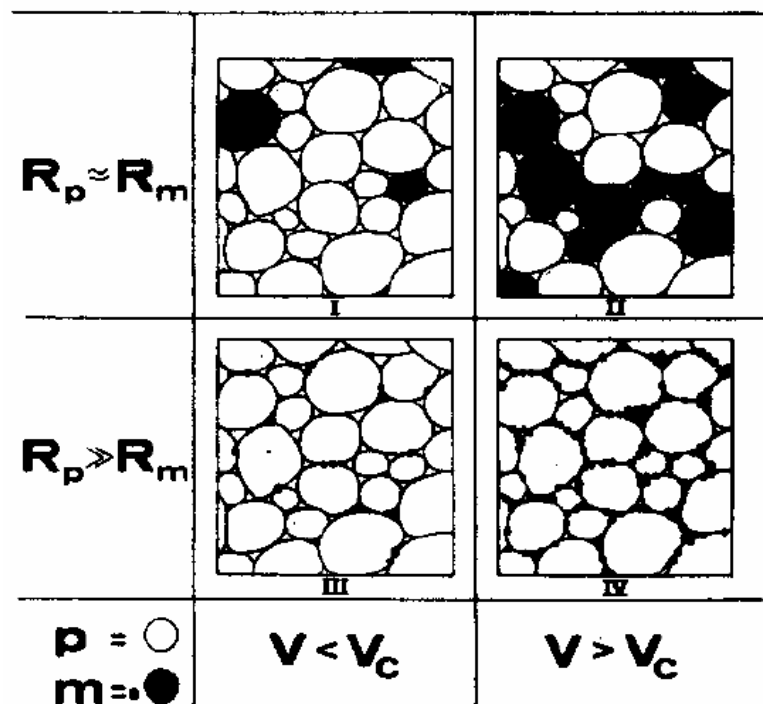


Figura 2.2: Schema di distribuzione particellare (p=polimero, m=metallo) random (I e II) e segregata (III e IV) sotto e sopra la percentuale volumetrica critica di metallo (V_c) richiesta per raggiungere la continuità degli aggregati; l'illustrazione (tratta da [15]) pone anche in rilievo l'influenza esercitata dal rapporto delle dimensioni delle particelle (R_p =raggio della particella di fase primaria; R_m =raggio della particella della fase dispersa).

Come risultato diretto di tale disposizione geometrica, le percentuali volumetriche di conduttore che consentono di raggiungere la continuità degli aggregati conduttivi risultano molto maggiori nel caso random rispetto a quello segregato (vedasi Fig. 2.3). Gurland [16] fu il primo ad esibire dati che mostravano come i polimeri commisti a particelle metalliche attuano una brusca transizione da isolante a conduttore per una concentrazione di volume critico di particelle metalliche. Egli mostrò che tale percentuale - in un composito random costituito da sfere d'argento in una matrice di bachelite, quest'ultimo un copolimero di fenolo e formaldeide termoindurente - poteva collocarsi attorno al 35-37% ($R_p/R_m \approx 2$, dove R_p è il raggio della particella di fase primaria, mentre R_m è il raggio della particella di fase dispersa), mentre Kusy e Turner [17] evidenziarono, per compositi segregati costituiti da misture di polivinilcloride e nichel o rame, valori prossimi al 6% ($R_p/R_m = 30$). Ricordiamo che l'American Society for Testing and Materials (ASTM) ha diffuso specifiche tecniche atte ad uniformare le procedure di caratterizzazione di materiali di base come le polveri metalliche: uno di questi standard, il B-243-76, le definisce come particelle discrete di metalli o leghe, normalmente nel range tra 0.1 e 1000 μm .

La microstruttura reale di un materiale polimerico al cui interno sono distribuite particelle metalliche è comunque molto complicata e, soprattutto, variegata, come la Fig. 2.4 chiaramente illustra.

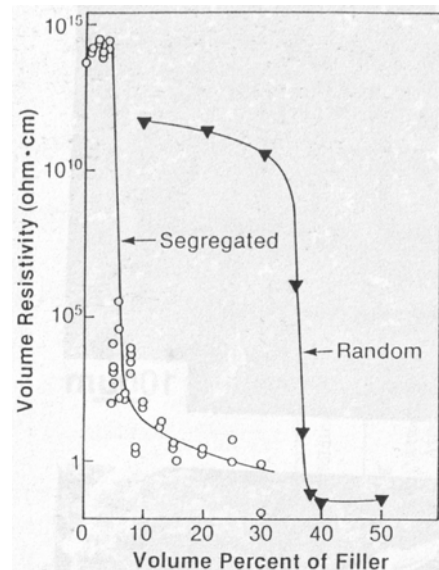


Figura 2.3: Influenza del contenuto del materiale riempitivo sulla resistività per compositi prodotti mediante distribuzione random e segregata; i dati riportati sono tratti da [16,17].

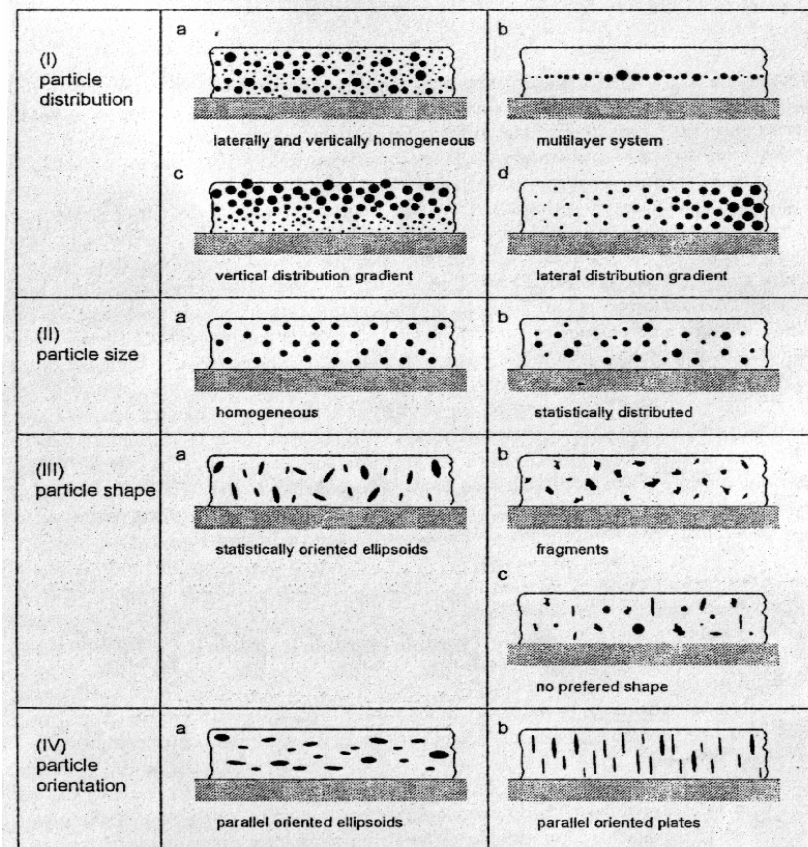


Figura 2.4: Distribuzioni possibili di particelle immerse in un altro mezzo [18].

Nella preparazione di compositi conduttivi polimero+metallo devono essere generalmente considerati almeno otto fattori:

1. **frazione volumetrica della fase dispersa**, fattore dominante ai fini della variazione delle proprietà meccaniche, fisiche, termiche, elettriche ed estetiche del prodotto;
2. **dimensione delle particelle e loro distribuzione granulometrica**: particelle metalliche di dimensione micrometrica favoriscono un più intimo contatto tra le stesse, mentre a parità di frazione volumetrica di particelle conduttive, un sistema con una larga distribuzione granulometrica possiede una minore probabilità di realizzare contatti elettrici intergranulari rispetto ad un sistema con una distribuzione particellare più omogenea;
3. **rapporto tra le dimensioni delle particelle**, che gioca un ruolo primario nella determinazione della continuità degli aggregati in compositi a distribuzione segregata: più elevato numericamente è tale rapporto, più bassa è la frazione di volume critica della componente metallica necessaria ad indurre conduttività;
4. **forma delle particelle**, che influenza fortemente le proprietà fisiche del composito; particelle polimeriche sferiche, quindi con alto rapporto volume/area della superficie, minimizzano la potenziale area di superficie di contatto massimizzando al contrario lo spostamento di volume, mentre particelle metalliche di forma fibrosa, flocculata o ellissoidale, incrementando i rapporti superficie/volume rispetto a quelle di forma sferica, incrementano la mobilità di carica decrementando il carico di volume critico necessario per la continuità degli aggregati; per particelle ellissoidali, a sua volta il rapporto tra asse maggiore e minore può essere costante o soggetto a distribuzione statistica, inoltre le stesse possono o meno essere dotate di un'orientazione preferenziale, ad esempio allineando particelle ferromagnetiche (il nichel è il metallo preferito causa la sua bassa resistività) in un campo magnetico (un campo magnetico pulsante allinea le particelle più rapidamente di un campo costante [19]) in una matrice termoindurente a bassa viscosità; in generale si è constatato che l'uso di particelle metalliche di forma irregolare determina contatti elettrici più stabili tra le stesse, inoltre particelle riempitive dimensionalmente orientate inducono conduttività elettrica in un composito a dispersione random a concentrazioni molto più basse delle particelle sferiche o di particelle irregolari aventi un rapporto d'aspetto prossimo ad uno;

5. **penetrazione del metallo nella particella polimerica**, laddove eccessiva può portare detrimento ad una configurazione di distribuzione segregata;
6. **viscosità prepolimerica**, da valutare per evitare che il metallo troppo denso rispetto al fluido polimerico conduca ad una sua rapida sedimentazione differenziale in accordo alla legge di Stokes; le particelle metalliche devono rimanere in sospensione finchè la reazione di polimerizzazione non incrementa sufficientemente la viscosità del polimero; per polveri di ferro, nickel e cobalto possono essere ottenute sia una stabilizzazione che una formazione di una rete altamente strutturata imponendo un idoneo campo magnetico atto a contrastare gli effetti della gravità o a premagnetizzare le polveri;
7. **interazione d'interfaccia polimero-riempitore**: le caratteristiche specifiche di un polimero devono essere valutate quando si seleziona un determinato metallo per una data matrice polimerica; ad esempio il rame catalizza la degradazione di molti polimeri, in particolare una reazione di degradazione nei policarbonati: è preferibile scegliere un polimero con debole affinità per il metallo in considerazione, valutando ad esempio le energie di superficie del metallo e del polimero; Mamunya [20] ipotizza che, quantitativamente, il grado di interazione possa essere caratterizzato dal valore della tensione di superficie d'interfaccia della componente dispersa;
8. **spessore dello strato ossidante**, che naturalmente si forma sulle superfici di particelle metalliche e che può significativamente contribuire alla perdita di conduttività elettrica e termica (vedasi Fig. 2.5); in tal senso bisognerebbe che il metallo da mescolarsi nel polimero sia nel suo stato più puro.

Accanto ai polimeri *estrinsecamente* conduttivi descritti sinora, una classe alternativa è quella costituita dai polimeri *intrinsecamente* conduttivi, che possono avere una parte attiva legata al trasporto della corrente nei sistemi elettronici (per i loro possibili valori di conduttività vedasi Fig. 2.6). Trattasi di polimeri ottenuti da vari monomeri eterociclici e realizzati dopando chimicamente le catene polimeriche con donori o accettori. Esempi di polimeri coniugati conduttori includono poliacetilene (uno dei primi polimeri conduttori ottenuti [22]), polipirrolo e politiofene.

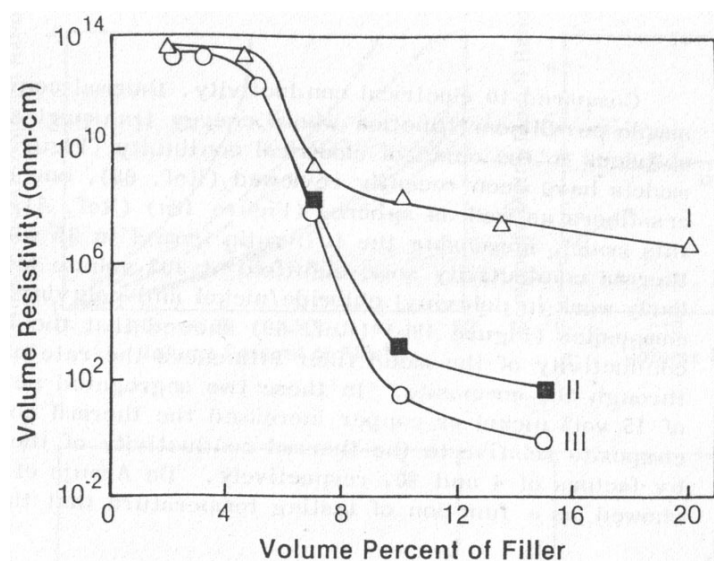


Figura 2.5: Influenza del contenuto della componente riempitiva, e del contenuto di ossido in essa presente, sul valore della resistività del polivinilcloride usando I) 100% di ossido di rame, II) rame contenente il 47% in peso di ossido, III) rame con quantità trascurabile di ossido. In tutti i casi $R_p/R_m \approx 25$. I dati sono tratti da [21].

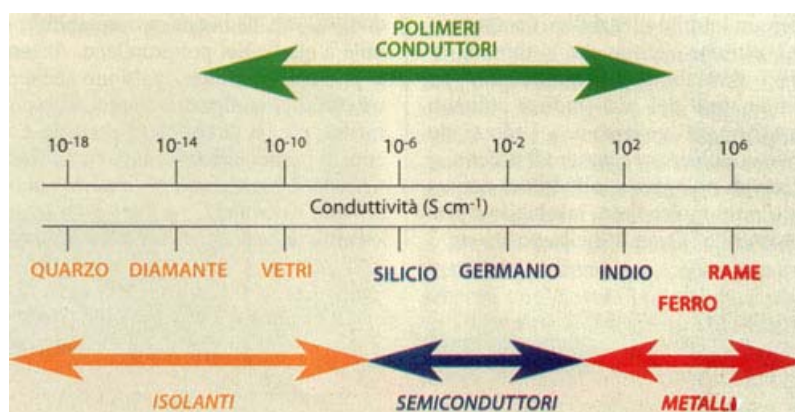


Figura 2.6: Intervallo di conduttività dei polimeri conduttori posto a confronto con quello di materiali inorganici. (Grafico tratto da [23]).

Generalmente è possibile ricondurre a tre i modi in cui i polimeri organici possono essere resi conduttivi: a) drogaggio chimico, b) drogaggio elettrochimico, c) implementazione di ioni.

Nei polimeri in cui le coppie di atomi di carbonio adiacenti sono unite da doppi legami, gli orbitali si sovrappongono lungo la catena polimerica e i livelli energetici si trasformano in bande. La più elevata banda energetica occupata è completa. È possibile immaginare, prima del drogaggio, una struttura a bande tipica di un isolante. Per rendere conduttiva la molecola del polimero lungo il proprio asse, gli elettroni devono essere spinti nella

sovrastante banda energetica vuota. Drogando un polimero di questo tipo (cioè introducendo particolari impurezze mediante processo di ossidazione o riduzione del polimero) se ne può accrescere fortemente la conducibilità. L'agente drogante agisce eliminando o aggiungendo elettroni alle catene polimeriche. Sia che la banda energetica completa perda elettroni, sia che la banda sovrastante non completa ne acquisti, il materiale acquisisce la banda di energia parzialmente occupata necessaria alla conduzione. Il drogaggio ha quindi la funzione di creare nuove bande vuote di conduzione, nella zona tra la banda di valenza e quella di conduzione, con conseguente riduzione della gap energetica. Drogando con pentafluoruro di arsenico il poliacetilene si può accrescere la sua conducibilità anche di 10 ordini di grandezza, portandolo al livello di alcuni metalli. Molti polimeri che possono essere resi conduttori hanno catene principali aromatiche, in quanto i gruppi aromatici contengono doppi legami e, pertanto, sono caratterizzati da orbitali sovrapposti.

I polimeri conduttori di nuova generazione sono tecnologicamente molto interessanti perché dotati sia di elevata conduttività sia di buona processabilità. Tra le possibili applicazioni di questa classe di materiali organici una delle più eccitanti riguarda la fabbricazione dei transistor. Esiste infatti un mercato in espansione che richiede di poter utilizzare transistor con particolari caratteristiche meccaniche (flessibilità, leggerezza) e di lavorabilità, ad esempio per schermi flessibili per computer e telefonini, per smart card, per etichette elettroniche, per circuiti integrati polimerici. La Philips Research ha realizzato un transistor di "plastica" in cui i tre elettrodi sono in polianilina (PANI), il semiconduttore è polietinilenvinilene (PTV), e il materiale isolante è polivinilfenolo (PVP), il tutto su un supporto poliimmidico.

2.3 PROPRIETÀ ELETTRICHE DEI MATERIALI COMPOSITI

I compositi sono materiali che presentano disomogeneità su scale di lunghezza molto più grandi della scala atomica, ma, al contempo, risultano essenzialmente (statisticamente) "omogenei" su scale di lunghezza macroscopiche o, quantomeno, intermedie [24]. Il comportamento del materiale è così controllato da equazioni costitutive macroscopiche, consentendo l'utilizzo delle equazioni della fisica classica alle scale di lunghezza delle disomogeneità. Il problema conduttivo è analogo al problema dielettrico: in entrambi i casi è presente un potenziale che ha da essere continuo tra l'interfaccia di regioni adiacenti caratterizzate da parametri differenti; è altresì richiesta, attraverso la stessa interfaccia, la

continuità di un flusso: corrente elettrica, nel caso conduttivo; componente normale del vettore spostamento, \mathbf{D} , nel caso dielettrico. Dato che \mathbf{E} gioca lo stesso ruolo in entrambi i problemi, e \mathbf{D} e \mathbf{J} rivestono ruoli corrispondenti, è immediato desumere che le equazioni medie per σ , conduttività elettrica, e ε , permeabilità elettrica, possano presentare un'ovvia similarità matematica [25]. Naturalmente in molti casi la questione di una media effettiva per i parametri costitutivi non risulta esaustiva, ma le variazioni possono presentarsi su una scala sufficientemente piccola da richiedere attenzione a più fenomeni microscopici: nel caso dell'analisi delle proprietà di trasporto elettrico, ad esempio, come apparirà chiaro anche nel prosieguo, si manifestano con evidenza fenomeni di tunneling, ciò a sottolineare che, al fondo di molti problemi ancora aperti nella fisica dei materiali compositi, soggiace la fondamentale ricerca inerente l'interconnessione “micro-macro” [26], cioè come valutare una proprietà macroscopica, in questo caso la conduttività elettrica, usando l'informazione microscopica disponibile, tra cui, ad esempio, la frazione volumetrica della fase conduttiva.

Lo studio della conduzione elettrica nei materiali compositi ha origini lontane risalenti all'inizio del diciannovesimo secolo, quando le discussioni quantitative sui mezzi eterogenei erano strettamente connesse con lo sviluppo del concetto di campo molecolare. Nel 1824 Poisson presentò la sua prima *Mémoire* [27], dove poneva le basi del magnetismo indotto, assumendo un modello di materiale non conducente (odiernamente definito matrice) in cui sono distribuite piccole particelle conduttive. Per corpi magneticamente omogenei, Poisson assunse le particelle sferiche e disposte isotropicamente, desumendo che un'adeguata teoria del magnetismo poteva essere costruita richiedendo che ogni sfera giacesse in un certo campo esterno costante. Nella sua seconda *Mémoire* [28], egli trattò anche solidi magnetici anisotropi, rappresentandoli mediante una schiera di sottili ellissoidi conducenti allineati in una matrice. In questi due lavori di Poisson si possono scorgere le origini e le idee prevalse nella teoria dei mezzi eterogenei per oltre un secolo: in particolare, il modello della dispersione di sfere ed ellissoidi non sovrapponentisi sembra essere emerso per la prima volta in questo particolare contesto. Nel 1837, Faraday applicò le idee di Poisson ai dielettrici, proponendone un modello costituito da una serie di globuli metallici immersi in un materiale isolante [29]: chiaramente un mezzo eterogeneo. Il riferimento ai mezzi eterogenei è ancora più esplicito in un lavoro [30] del 1836 di Ottaviano Fabrizio Mossotti (Novara, 1791 - Pisa, 1863), in cui egli analizzava l'interazione tra queste entità polarizzabili, denotando le particelle immerse come “molecole materiali”:

l'idea di base fu di rimuovere una regione materiale intorno ad un punto, al fine di valutare la forza elettrica su questo esercitata dovuta all'interazione con le molecole esterne alla regione citata. Il campo agente sulla "cavità" è il campo *locale*, che differisce dal campo macroscopico applicato in conseguenza della presenza delle altre molecole. Tale lavoro fu in realtà pubblicato soltanto nel 1850, anche perché nel 1848, durante la prima guerra d'indipendenza italiana, Mossotti combattè alla testa di un battaglione di studenti dell'Università di Pisa e fu fatto prigioniero dagli Austriaci nella battaglia di Curtatone. Il lavoro di Mossotti non conteneva esplicitamente la formula della costante dielettrica effettiva: fu Clausius, nel suo libro [31], che rivisitò l'approccio al campo interno in un modo conciso, più semplice per il moderno lettore. Per questo motivo H. Lorentz [32] attribuisce la nota formula a Clausius e Mossotti. In termini di costanti dielettriche essa assume la forma [25]

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \eta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0} \quad (2.1)$$

dove le entità polarizzabili sono sfere di costante dielettrica ε_1 che occupano una frazione di spazio η_1 , immerse in un materiale di costante dielettrica ε_0 , mentre ε costituisce la costante dielettrica effettiva. Diversi anni prima della pubblicazione di Clausius, una formula analoga fu posta da Maxwell [33] in termini di conduttività, nel tentativo di predire il comportamento complessivo di una dispersione di sfere immerse in una matrice di diversa conduttività:

$$\frac{\sigma^* - \sigma_0}{\sigma^* + 2\sigma_0} = \phi_1 \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \quad (2.2)$$

dove ϕ_1 è la frazione volumetrica delle piccole sfere di conduttività σ_1 , immerse nel mezzo di conduttività σ_0 , mentre σ^* è la conduttività effettiva. I risultati delle formule citate sono strettamente validi soltanto nel limite diluito $\eta_1, \phi_1 \ll 1$, laddove le sfere sono sparse, non si sovrappongono e sono esterne le une dalle altre. La Fig. 2.7 mostra come varia la conduttività di un sistema a due fasi se i valori di conduttività dei due componenti sono drasticamente differenti. L'equazione (2.2) determina risultati diversi secondo quale dei due componenti risulta immerso nell'altro. Si nota immediatamente che l'approssimazione di Clausius-Mossotti non presenta alcun effetto di soglia: un conduttore conserva la

propria conduttività finché non risulta completamente sostituito, all'interno del composito, dall'isolante. Ma, come illustrato nel precedente paragrafo, non è così che si comportano la gran parte dei materiali compositi.

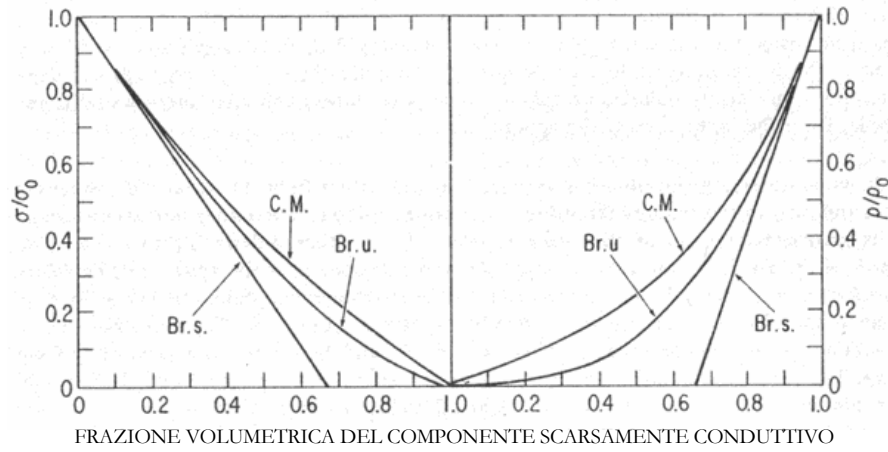


Figura 2.7: Conduttività effettiva e resistività per un sistema con componenti di conduttività drasticamente diverse. C.M. è l'approssimazione di Clausius-Mossotti, Br. u. e Br. s. rappresentano le teorie del mezzo effettivo, rispettivamente asimmetrico e simmetrico, di Bruggeman. Nel quadro a sinistra, le curve C.M. e Br.u. sono calcolate assumendo che la componente scarsamente conduttiva è introdotta in una matrice continua costituita da un buon conduttore. Il quadro a destra assume che la componente scarsamente conduttiva è il materiale continuo. (Grafico tratto da [25]).

Nella stessa figura 2.7 sono esplicitate le curve desunte dalla teoria del mezzo effettivo, una teoria più recente dei mezzi disomogenei, risalente al lavoro di Bruggeman [34]. L'approssimazione del mezzo effettivo, valutata nel caso di entità sferiche di conduttività σ_1 immerse in un materiale di conduttività originaria non perturbata σ_0 , conduce alle seguenti equazioni:

$$\frac{(\sigma - \sigma_1)^3}{\sigma} = \frac{(1 - \alpha)^3 (\sigma_0 - \sigma_1)^3}{\sigma_0} \quad (2.3)$$

nel caso della teoria del mezzo effettivo asimmetrico, dove α è la frazione volumetrica del materiale disperso;

$$\delta_1 \frac{(\sigma_1 - \sigma)}{\sigma_1 + (n-1)\sigma} + \delta_0 \frac{(\sigma_0 - \sigma)}{\sigma_0 + (n-1)\sigma} = 0 \quad (2.4)$$

nel caso della teoria del mezzo effettivo simmetrico, con δ_1 e δ_0 le frazioni volumetriche delle 2 fasi componenti e $n =$ dimensionalità del sistema. La Fig. 2.7 mostra solo per quest'ultimo caso, ad un valore di frazione volumetrica della fase di maggiore conduttività pari a $1/3$, un effetto di soglia: sufficiente materiale conduttore posto in un isolante ne determina un forte incremento delle proprietà conduttive. Il valore di tale soglia non ha però riscontro sperimentale. È allora palese la necessità di una più dettagliata informazione circa la distribuzione delle due fasi: d'altronde, se il componente di minoranza, in una miscela a due fasi, si presenta come una pellicola completamente circondante e separante l'altro materiale, si ottiene un effetto di controllo sul comportamento complessivo.

2.3.1 PARTICELLE ISOLATE E PARTICELLE INTERAGENTI

Al fine di valutare la variazione delle proprietà elettriche dei compositi in funzione della frazione volumetrica, risulta interessante citare uno studio [35,36], pur semplificato e ricco di assunzioni *ad hoc*, teso a determinare il punto di demarcazione, in termini di frazione volumetrica, tra comportamento di particella isolata e comportamento di particella interagente. In tale studio si parte dal semplice caso isolato di una singola particella conduttiva sferica posta in un campo elettrico esterno iniziale uniforme, diretto lungo la direzione z come mostrato dalla Fig. 2.8. La particella conduttiva distorce il campo uniforme nelle sue vicinanze, in maniera tale che le linee di forza del campo siano normali alla sua superficie e che il campo elettrico all'interno del conduttore sia nullo.

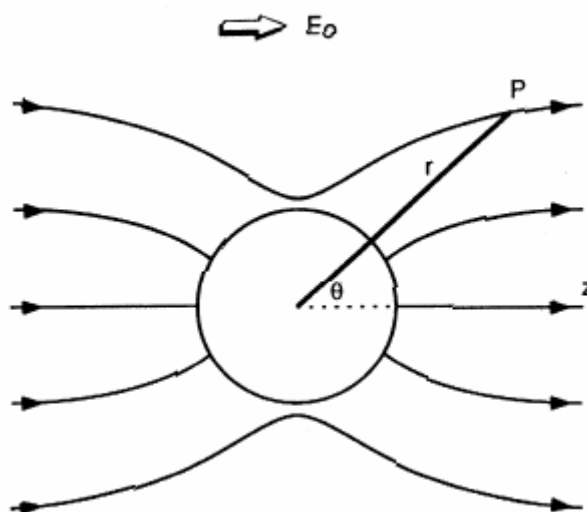


Figura 2.8: Una particella sferica conduttiva posta in un campo elettrico uniforme E_0 orientato lungo l'asse z .

La distorsione del campo uniforme decresce con l'incremento della distanza radiale dal centro della sfera, in modo tale che, all'esterno di questa, il campo elettrico, - in coordinate sferiche, con r e θ distanza radiale e angolo polare, e \mathbf{u}_r , \mathbf{u}_θ , \mathbf{k} vettori unitari – risulti [37]:

$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{k} + (a/r)^3 E_0 (2\mathbf{u}_r \cos\theta + \mathbf{u}_\theta \sin\theta) \quad (2.5)$$

dove E_0 è il valore del campo elettrico esterno, a è il raggio della sfera. Il primo termine nell'equazione (2.5) rappresenta il campo esterno, il secondo termine rappresenta il campo indotto dalla presenza della sfera conduttiva. Si assume a questo punto che questo secondo termine risulti abbastanza piccolo da poter essere trascurato quando diviene $1/10$ del primo termine. La distanza radiale a cui questa condizione risulta soddisfatta è 2.7 volte il raggio della sfera, a . Il significato di questo calcolo si evidenzia laddove una seconda particella conduttiva simile venga posta in vicinanza della prima. Oltre una certa distanza di separazione, $r > 2.7a$, la seconda particella è influenzata dal solo campo esterno: le due particelle si comporteranno come se esse fossero isolate. Se la distanza di separazione tra di esse risultasse invece piccola, $r < 2.7a$, allora subirebbero l'influenza non solo del campo esterno, ma anche del campo indotto. L'interazione tra le particelle dovrebbe quindi essere considerata nel calcolo del comportamento elettrico complessivo. Le proprietà elettriche del composito dipendono dunque dalla separazione media tra particelle vicine ad una data frazione volumetrica. Assumendo che le particelle siano uniformemente distribuite su una struttura reticolare selezionata, ad esempio il reticolo cubico semplice, può essere calcolata la distanza di separazione r tra particelle prime vicine in termini del raggio a delle stesse:

$$r/a = (4\pi/3\phi)^{1/3} \quad (2.6)$$

In Fig. 2.9 la distanza di separazione interparticellare r/a è data come funzione della frazione volumetrica ϕ delle particelle conduttive.

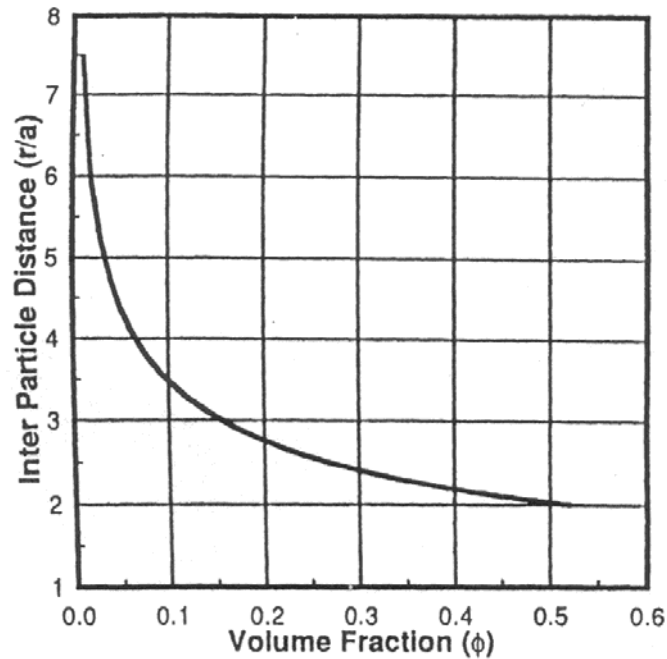


Figura 2.9: Distanza interparticella (r), misurata attraverso il raggio della sfera (a), in funzione della frazione volumetrica; le sfere sono disposte su un reticolo cubico semplice. (Grafico tratto da [36]).

Alla frazione di massimo impacchettamento, pari a 0.523, quando le sfere si toccano l'un con l'altra, la distanza di separazione tra i centri di due particelle vicine è $2a$. La distanza di separazione critica di $2.7a$ è raggiunta alla frazione volumetrica di circa 0.2, che può essere assunta come punto di demarcazione tra comportamento di particella isolata e quello interagente. Per piccole frazioni volumetriche, la separazione media tra particelle prime vicine è tale che il campo di ogni particella alla posizione della prima vicina sia piccolo in comparazione al campo esterno: le particelle agirebbero come entità praticamente isolate e le proprietà del composito, in questo regime, cambierebbero come funzione lineare della frazione volumetrica di riempitori. Quando tale frazione aumenta, le particelle si avvicinerebbero l'un l'altra rendendo significativa la reciproca interazione, determinando un'amplificazione più che lineare delle proprietà elettriche del composito.

2.3.2 RANDOM CLOSE PACKING

Da quanto esposto, traspare con evidenza che la conduttività elettrica di un composito bifase, costituito da particelle di materiale conduttore in una matrice dielettrica, dipende criticamente dalla “connettività” della fase particolata conduttrice e quindi dall'arrangiamento geometrico microstrutturale nello spazio tridimensionale. Per un solido

cristallino il numero di coordinazione z di un dato atomo, cioè il numero di atomi primi vicini circondanti quel particolare atomo nel solido, unitamente alla descrizione delle strutture d'impacchettamento di tali atomi, fornisce testimonianza dell'intima connessione tra legami chimici e struttura: la simmetria cristallina riflette una caratterizzazione di lungo range, e non di corto range, della struttura del solido, laddove un ordine di corto range si evidenzia, ad esempio, nella struttura dei solidi amorfi. Fra gli oltre 100 elementi della Tavola Periodica, circa 55 formano normalmente solidi cristallini i cui reticoli periodici corrispondono ad una delle soluzioni del seguente problema geometrico: come è possibile disporre molte sfere rigide identiche così da riempire lo spazio nella maniera più efficiente possibile? La “rigidità” di tali sfere identifica il fatto che esse possano toccarsi, ma non compenetrarsi; “molte” identifica un numero comparabile a quello di atomi in un tipico solido macroscopico; “più efficiente” identifica una disposizione che massimizzi la frazione di spazio contenuta entro le sfere. È possibile definire una densità d'impacchettamento η di un insieme di sfere come la frazione di volume riempito da tali sfere. In tre dimensioni, vi sono tre modi di impacchettare sfere identiche in maniera periodica: reticolo cubico semplice, reticolo cubico a facce centrate e reticolo esagonale. Keplero, nel 1611, ipotizzò (asserzione nota come congettura di Keplero) che l'impacchettamento cubico a facce centrate fosse quello più denso possibile con

$$\eta_{Keplero} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74.048\% \quad . \quad (2.7)$$

Gauss tentò di provare tale congettura, ma il problema rimase a lungo irrisolto. In tre dimensioni, C. A. Rogers [38] mostrò nel 1958 che la densità d'impacchettamento massima possibile doveva soddisfare la relazione

$$\eta_{\max} < \sqrt{18} \left(\cos^{-1} \frac{1}{3} - \frac{\pi}{3} \right) \approx 77.96355700\% \quad . \quad (2.8)$$

Una piena dimostrazione della congettura fu fornita finalmente da Hales [39], in una serie di lavori ultimati nel 1998 e confermati da Sloane [40]. Estremamente interessante è che la densità d'impacchettamento di ellissoidi può eccedere $\eta_{Keplero}$. Infatti, Bezdek e Kuperberg [41] hanno costruito nel 1991 impacchettamenti di ellissoidi identici di densità arbitrariamente vicine a

$$\frac{(24\sqrt{2} - 6\sqrt{3} - 2\pi)\pi}{72} = 0.7533355... \quad (2.9)$$

Una dispersione di particelle conduttive in una matrice dielettrica implica in ogni caso un'operazione compiuta con un certo grado di randomicità (una distribuzione ordinata di particelle disperse in un mezzo è l'eccezione piuttosto che la regola), in considerazione dell'impossibilità di collocare l'enorme numero di tali entità conduttive in maniera determinata, singolarmente, e ordinandole in modo tale da comporre una microstruttura geometrica ben definita. Anche per questo, nell'antichità, per migliaia di anni, il volume è stato adoperato utilmente come misura per il grano, nei baratti e nel commercio. Anche il Vangelo di Luca (VI, 38) rivela l'esistenza di un largo e diffuso apprezzamento verso tale cognizione di misura:

“Date, e vi sarà dato; una buona misura, pigiata, scossa (nella traduzione inglese “pressed down and shaken together”) e traboccante vi sarà versata nel grembo. Perché con la misura con cui misurate, sarà misurato a voi in cambio”.

La descrizione qui evidenziata di “buona misura” contiene i due ingredienti chiave della struttura detta *impacchettamento random* (random close packing - rcp): la randomicità (“mescolata insieme”) e l'impacchettamento ravvicinato (“pigiata”). Tale struttura è emersa con forza negli ultimi anni, su una scala microscopica, come il modello più soddisfacente per una descrizione della struttura dei metalli amorfi, e forti analogie inducono a ritenere che possa costituire anche un modello strutturale per la classe di compositi oggetto di questo studio. La struttura rcp può raffigurarsi pensando ad un grande numero di sfere, di dimensione uniforme, prontamente sparse ed impacchettate in un contenitore dalle superfici irregolari (le superfici piane sono da evitarsi, dato che incoraggiano gli strati di sfere a formare domini d'impacchettamento tipici dei solidi cristallini). La struttura rcp così ottenuta può essere caratterizzata mediante gli stessi parametri numerici e funzionali (numero di coordinazione, funzione di distribuzione radiale) già usati per i cristalli. La struttura rcp di sfere in tre dimensioni determina una densità d'impacchettamento $\eta \approx 0.64$ [42], significativamente minore della densità d'impacchettamento dei reticoli cubici. Curiosamente, esiste anche una vecchia e ben documentata misura della cella di Wigner-Seitz della struttura rcp, risalente a più di due secoli e mezzo fa: costituisce un utile esempio di interrelazione nelle scienze, laddove appaiono, in contesti totalmente diversi, le

medesime matematiche - o geometrie, come in questo caso. In una delle prime ricerche sistematiche di biologia, Stephen Hales [43] mostrò che i piselli in un contenitore, raffigurati nella rappresentazione d'epoca di cui alla Fig. 2.10, dilatandosi a causa dell'assorbimento d'acqua, erano capaci di sollevare il coperchio poggiato sull'imbocco di tale recipiente. Quando su questo veniva posto un peso adeguato, i piselli, così pressati, non erano più in grado di rimuovere il coperchio, ma bensì si deformavano, assumendo una forma, secondo quanto Hales osservava, di dodecaedro abbastanza regolare.

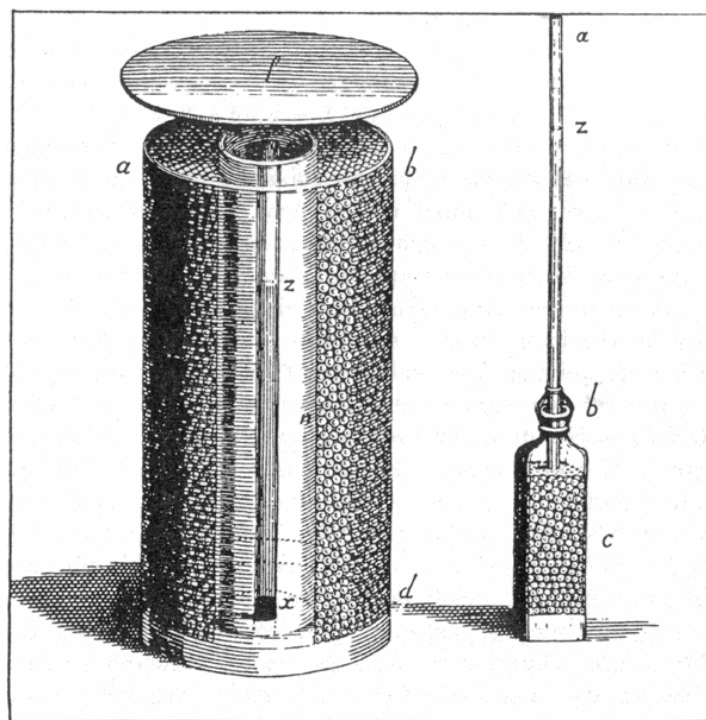


Figura 2.10: L'apparato sulla sinistra è quello usato da Stephen Hales (1727) per mostrare la forza esercitata dai piselli freschi, quando questi, assorbendo acqua, si dilatano e in tal modo riescono a scoperchiare il contenitore. Quando sul coperchio (f) viene posto un peso adeguato, i piselli, non riuscendo più a rimuovere la copertura, si deformano nelle celle di Wigner-Seitz della struttura rcp. I piselli nel contenitore a destra non possono servire ad illustrare la struttura rcp a causa delle pareti planari che inducono la configurazione di strutture cristalline.

Si è potuto constatare, circa 250 anni dopo, che i piselli pressati di Hales approssimano le sfere della struttura rcp, deformandosi nella cella di Wigner-Seitz di tale struttura (vedasi Fig. 2.11) quando si estendono a riempire uno spazio di volume fissato. I dodecaedri rombici, che in realtà costituiscono la cella di Wigner-Seitz di una struttura fcc, risultano in questo caso sostituiti da una distribuzione statistica di distinti poliedri di varia forma e dimensione.

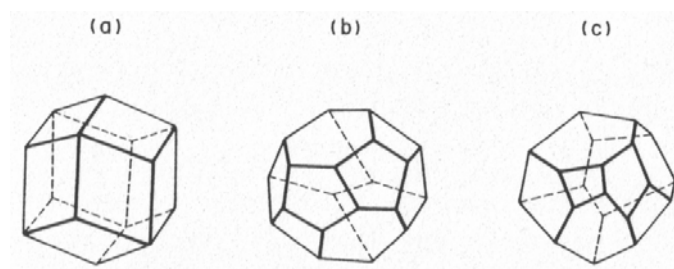


Figura 2.11: Cella di Wigner-Seitz di un reticolo cubico (a), comparata a due possibili celle (b e c) che possono presentarsi nella struttura rcp.

I compositi polimerici conduttivi sono quindi normalmente sistemi fortemente disordinati, laddove il disordine topologico, caratteristico della distribuzione spaziale delle particelle metalliche nella matrice, afferisce il costituirsi di cammini conduttivi. Già deGennes [44], nel trattare con leghe binarie disordinate, coglieva la diretta connessione che esiste tra lo studio di materiali disordinati e la conduttività in sistemi disomogenei: se un elettrone su un atomo A può saltare soltanto verso un atomo A adiacente, quale deve essere la concentrazione di atomi A tale da permettere un moto conduttivo di lungo range? Alternativamente, è anche possibile pensare gli elettroni in un sistema disordinato come portatori di carica elettrica in un potenziale statisticamente corrugato. In ogni caso, molti tentativi sono stati compiuti al fine di costruire teorie che potessero descrivere al meglio tali strutture disordinate, così da rendere possibile, partendo dalla conoscenza di parametri microstrutturali delle fasi costituenti, la predizione di quella frazione volumetrica raggiunta la quale si assiste all'incipiente formazione di una rete conduttiva, attraversante il composito, tale da determinare il conseguente brusco incremento della conduttività. Significativi avanzamenti in questa direzione, sebbene attualmente non esista comunque alcun modello in grado di spiegare univocamente tutti i differenti risultati degli studi sperimentali in tale settore, sono stati compiuti nell'ambito della cosiddetta teoria della percolazione, di cui la citata domanda di de Gennes ne contiene in sé i prodromi. Essa può essere descritta matematicamente nella forma di una transizione di fase del secondo ordine, cui sono normalmente associati fenomeni critici. La teoria della percolazione tratta infatti gli aspetti legati alla variazione, in un sistema random, della ricchezza delle interconnessioni presenti, esibendo una brusca transizione di fase quando nel sistema, repentinamente, appare (o, equivalentemente, scompare) una connettività di lungo range. Oltre a costituire un utile modello atto a descrivere una molteplice quantità di fenomeni in campi scientifici variegati, la percolazione contempla anche un grande valore educativo.

Un interessante esperimento [45] comincia a diffondersi tra i laboratori universitari come utile strumento pedagogico atto a convogliare le idee circa le transizioni di fase e i fenomeni critici. Un foglio di alluminio è pigiato al fondo di un beaker di vetro dalle pareti cilindriche, ed è connesso elettricamente ad una batteria (vedasi Fig. 2.12). Una mistura di piccole palle di plastica e di metallo (di eguali dimensioni) è posta nel contenitore e “pigiata e mescolata insieme” secondo la vecchia ricetta della struttura rcp. Alla fine, un secondo foglio di alluminio è posto a sovrastare la mistura, completando il circuito che lo collega alla batteria con un misuratore di corrente. L’esperimento descritto associa quindi un valore di corrente elettrica I con un altro numero che specifica la complessiva composizione del sistema (miscela di palle conduttive e non conduttive), e che può connotarsi ad esempio con p , frazione delle palle metalliche nel contenitore. Tale situazione sperimentale incorpora simultaneamente diversi aspetti distinti, in particolare: percolazione, e una sottostante struttura topologicamente disordinata. È possibile eseguire una serie di misure della corrente I al variare, di volta in volta, del parametro p . Si pone quindi la seguente questione: quale sarà la forma della funzione $I(p)$ e, in particolare, qual è la composizione critica – frazione minima di palle metalliche necessarie a determinare la conduttività attraverso il contenitore – che separa le situazioni in cui fluisce una corrente, da quelle in cui non ve n’è rilevata alcuna? A tale questione, che naturalmente presenta stringenti analogie con il problema di una predizione della frazione volumetrica di soglia per la quale si determina, nei compositi, la transizione isolante-conduttore, si è tentato di dare risposta nell’ambito di una più attenta analisi del modello percolativo.

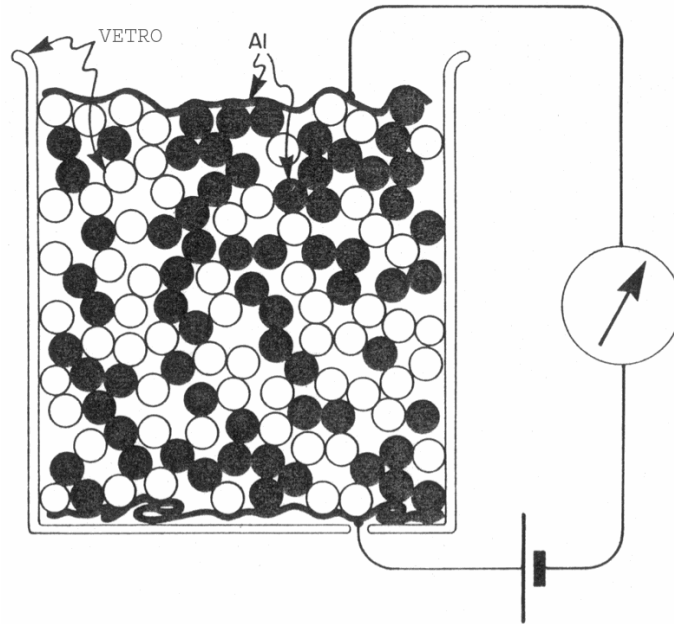


Figura 2.12: Esperimento eseguito da Fitzpatrick, Malt e Spaepen [45], come parte di un corso di fisica ad Harvard nel 1974. In questo semplice dispositivo sono simultaneamente presenti aspetti quali percolazione e struttura rcp.

2.3.3 RETICOLI DI PERCOLAZIONE

La teoria della percolazione è tesa a caratterizzare la distribuzione delle ampiezze, e le proprietà geometriche, di ammassi (*cluster*). La tabella 2.1 espone un riepilogo complessivo circa le concentrazioni critiche della percolazione di siti e di legami - secondo che si voglia considerare la collocazione spaziale della singola unità strutturale o la sua interrelazione con le unità vicine -, per ciascuna dimensionalità d del reticolo o struttura. Risulta immediatamente evidente la grande sensibilità di p_c , soglia di percolazione, in relazione alla struttura locale, con valori largamente variabili da reticolo a reticolo. La stessa tabella espone il numero di coordinazione z , misura di connettività del reticolo. È immediato notare come al crescere di z risulti un decremento nei valori di p_c : più altamente connesso è il reticolo, più risulta bassa la concentrazione di siti occupati (o legami non bloccati) necessari per la formazione del cluster infinito. Inoltre, poiché i reticoli in dimensioni più elevate sono maggiormente connessi rispetto a quelli di più bassa dimensionalità, sussiste anche un trend decrementale per p_c al crescere di d . Ulteriormente evidente è che, per ogni dato reticolo, $p_c^{\text{bond}} < p_c^{\text{site}}$: la percolazione di legami si presenta più prontamente della percolazione di siti. In generale, mentre un sito ha z siti primi vicini, un legame ha $2(z-1)$

legami primi vicini, da cui una più ricca connettività per processi di legami che non di siti: la percolazione di legami è “più facile” di quella di siti.

Tabella 2.1: Concentrazioni critiche per percolazione di legami (p_c^{bond}) e per percolazione di siti (p_c^{site}) su una varietà di reticoli. (Tabella tratta da [46]).

Dimension- ality d	Lattice or Structure	p_c^{bond}	p_c^{site}	Coordination z	Filling Factor v	zp_c^{bond}	$vp_c^{\text{site}} \equiv \phi_c$
1	Chain	1	1	2	1	2	1
2	Triangular	0.3473	0.5000	6	0.9069	2.08	0.45
2	Square	0.5000	0.593	4	0.7854	2.00	0.47
2	Kagomé	0.45	0.6527	4	0.6802	1.80	0.44
2	Honeycomb	0.6527	0.698	3	0.6046	1.96	0.42
						2.0 ± 0.2	0.45 ± 0.03
3	fcc	0.119	0.198	12	0.7405	1.43	0.147
3	bcc	0.179	0.245	8	0.6802	1.43	0.167
3	sc	0.247	0.311	6	0.5236	1.48	0.163
3	Diamond	0.388	0.428	4	0.3401	1.55	0.146
3	rcp		$[0.27]^b$		$0.637 [0.6]^b$		$[0.16]^b$
						1.5 ± 0.1	0.16 ± 0.02
4	sc	0.160	0.197	8	0.3084	1.3	0.061
4	fcc		0.098	24	0.6169		0.060
5	sc	0.118	0.141	10	0.1645	1.2	0.023
5	fcc		0.054	40	0.4653		0.025
6	sc	0.094	0.107	12	0.0807	1.1	0.009

Nella convenzionale percolazione su reticolo, il punto di partenza strutturale è costituito da un oggetto tra i più regolari: un reticolo periodico. Il disordine è introdotto imponendo ai siti, o ai legami, di tale reticolo una proprietà a due stati (pieno/vuoto, bloccato/non bloccato) randomicamente assegnata. La variabile statistica bimodale, sovrimposta su una geometria regolare, determina l'insorgere di un contesto di geometria stocastica. La situazione descritta nella Fig. 2.12 rappresenta invece un più alto ordine di geometria stocastica, in quanto la variabile statistica generante disordine è sovrimposta ad una struttura che è, essa stessa, topologicamente disordinata. Come trattare il problema di percolazione di sito in un reticolo non cristallino come il rcp, e tentare di predire quindi la composizione critica (frazione di palle metalliche nell'esperimento) tale da ottenere flusso di corrente? Una regola approssimata, applicabile anche a tale contesto, e in generale in una situazione dove R_p (raggio della particella polimerica isolante)= R_m (raggio della particella metallica conduttiva) [47], fu trovata da Scher e Zallen [48], i quali notarono che,

per ciascuna dimensione d , esiste un invariante, praticamente del tutto indipendente dalla tipologia di reticolo. Questo invariante, $\phi_c = \nu p_c$, esplicitato anche nell'ultima colonna della tabella 2.1, è la frazione volumetrica critica di spazio determinato da tutte le sfere che occupano siti (dischi per $d=2$, come quelli ombreggiati in Fig. 2.13) all'interno del reticolo, alla soglia percolativa. La quantità ν è chiamata “fattore di riempimento” del reticolo, frazione dello spazio occupato nel reticolo da tutte le sfere (occupanti e non occupanti siti – dischi sia chiari che ombreggiati in Fig. 2.13, dove naturalmente alla frazione volumetrica va sostituita una frazione d'area), ed è assimilabile alla densità d'impacchettamento η già introdotta. In questo modo quindi, da una situazione già rimarcata di p_c (frazione di siti occupati) variabile da reticolo a reticolo, si ritrova ϕ_c che, per tutti i reticoli della stessa dimensionalità, possiede una notevole insensibilità alla struttura reticolare. ϕ_c è pari a 0.45 in dimensione due, e a 0.16 in tre dimensioni. La frazione di volume critica ϕ_c costituisce dunque un invariante dimensionale approssimato per la soglia in processi di percolazione di sito. Con riferimento alla Fig. 2.12, considerando che per la struttura rcp il fattore di riempimento ν è circa 0.64, e usando il valore $\phi_c = 0.16$, si ottiene $p_c = 0.25$: il flusso di corrente si presenterà quando la frazione di palle conduttive nella mistura sarà eccedente il 25%, e questo è ciò che è stato osservato. Nel modello di percolazione del continuo, dove non si considera più nessun reticolo né struttura discreta da utilizzarsi come substrato, le sfere, a differenza del modello di Scher e Zallen, possono sovrapporsi e i loro centri sono distribuiti a caso. Simulazioni al computer di percolazione del continuo [49] supportano medesimi risultati. Anche per la percolazione di legame, come esibito dalla penultima colonna della tabella 2.1, è possibile osservare un invariante dimensionale, $C_p = \nu \phi_c$, che costituisce il valore critico del numero medio di legami connessi per sito, ed è prossimo ad un valore di 1.5 in tre dimensioni. Kirkpatrick [50] asserisce che tale quantità, sia per reticoli tridimensionali che bidimensionali, è ben soddisfatta dalla relazione $d/(d-1)$. Ciò implica che, alla soglia di percolazione di legami per reticoli in dimensione tre, un sito vede in media 1.5 legami non bloccati. Se a tale sito si fa corrispondere una particella conduttiva, come in un materiale composito, è ovvio [51] che il numero medio di contatti per ciascuna di tali particelle sia collegato alla loro frazione volumetrica nella matrice, da cui $C_p = f(\phi_c)$. Bueche [52,53] assunse la relazione lineare $f(\phi_c) = \phi_c \nu / \bar{\nu}$, da cui ritenne di poter trarre $\phi_c = C_p \nu / \bar{\nu}$. Per una mistura random di sfere come nel rcp, dove $\bar{\nu} \approx 6$ e $\nu \approx 0.64$, risulta $\phi_c = 0.16$.

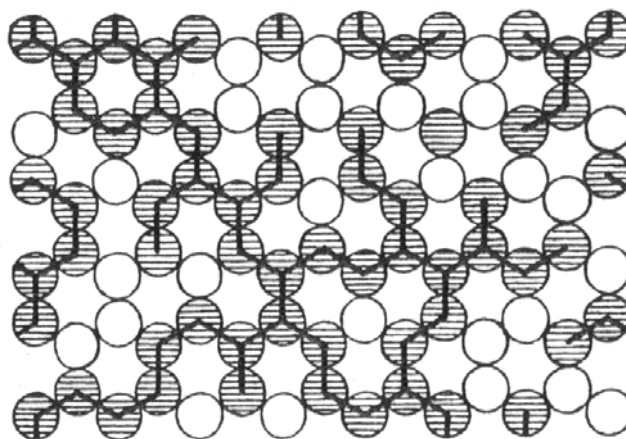


Figura 2.13: Illustrazione (tratta da [48]) dell'idea di frazione volumetrica critica per la percolazione di siti, nel contesto di un reticolo esagonale (nido d'ape). Ad ogni sito reticolare è associato un cerchio: i cerchi ombreggiati corrispondono a siti occupati, i cerchi bianchi indicano siti vuoti. I cluster sono mostrati connessi da linee nere spesse.

Da quanto esposto risulta evidente che non è possibile, oggi, predire universalmente la frazione volumetrica critica alla quale, con piena determinazione, riscontrare la transizione isolante-conduttore in materiali così complessi come quelli matrice polimerica+particelle conduttive: appare evidente come essa dipenda dai dettagli della microstruttura. In considerazione, come si vedrà, della morfologia, della dimensione e della forma delle particelle conduttive utilizzate nel materiale composito oggetto di questo studio, si è ritenuto comunque, da quanto esposto, che tale soglia sia da ricercarsi all'interno dell'intervallo di frazione volumetrica di particelle conduttive tra il 15% e il 25%, range entro il quale, come citato, più ricorrentemente si presenta la soglia percolativa in materiali simili. Con tali valori in considerazione si è provveduto, come sarà illustrato nel successivo paragrafo, alla produzione dei materiali compositi oggetto di studio.

2.4 PRODUZIONE DEI MATERIALI COMPOSITI ELASTORESISTIVI

I materiali compositi preparati per questo studio sono costituiti da particelle di nichel uniformemente disperse in una matrice polimerica siliconica. In particolare, materiali compositi costituiti da

- a) silicone RTV1, tipo UNIVERSAL 5 (le cui caratteristiche salienti sono esibite nella tabella 2.2) - prodotto di grande economicità e largamente diffuso in tubi posti in vendita dalla Henkel - a cui vengono commiste particelle micrometriche di

Ni prodotte dalla Aldrich Chemical in confezioni la cui purezza del contenuto è attestata al 99.7%,

- b) silicone RTV2, tipo ESSIL 244 (le cui caratteristiche salienti sono esibite nella medesima tabella 2.2), fornito da una ditta italiana, la Prototype Srl, con sede a Marcianise (CE), in cui vengono disperse particelle micrometriche di Ni di medesima tipologia del caso (a),

sono stati prodotti a differenti frazioni volumetriche di riempitore.

Tabella 2.2: Caratteristiche fisiche degli elastomeri impiegati come matrice nella produzione dei compositi.

Silicon type	Density (g/cm ³)	Resistivity ($\Omega \times \text{cm}$)	Young's modulus (solid phase) (kPa)	Bulk modulus (solid phase) (kPa)	Viscosity (liquid phase) (Pa·s)
(a): Universal 5 "Henkel"	1.10±0.03	(1.2±0.2)×10 ¹²	≈ 450	≈ 1900	≈ 7094
(b): Essil 244 "Prototype"	1.07±0.03	(1.6±0.1)×10 ¹²	≈ 320	≈ 900	≈ 130

La scelta di tali costituenti non è casuale. Il silicone è infatti diffusamente utilizzato sia come isolante elettrico, sia per incollaggi e sigillature, e risulta quindi facilmente reperibile in commercio a prezzi irrisori. Sono caratteristiche salienti del silicone:

- la resistenza meccanica ad ampi intervalli di temperatura (da 260 K a 550 K)
- il modulo elastico che rimane costante in un ampio intervallo di temperature, anche notevolmente al di sotto della temperatura ambiente, e sino ad oltre 400 K
- la resistenza all'acqua, agli agenti atmosferici ed all'invecchiamento
- la resistenza ai raggi UV ed agli agenti chimici
- l'essere facilmente lavorabile e modellabile
- la non reattività con i metalli
- le ottime proprietà dielettriche

- l'alto potere adesivo
- grazie al contenuto di microcidi (fungicidi e battericidi) non è aggredito da muffe e non è bio-degradabile
- la biocompatibilità.

In generale prendono il nome di *siliconi* prodotti polimerici di condensazione a struttura tridimensionale, ottenuti partendo da una miscela di R_2SiCl_2 ed $RSiCl_3$, dove R è un generico gruppo sostituyente monovalente. Già durante gli anni '50 furono sviluppate gomme al silicone che vulcanizzavano a temperatura ambiente, dapprima a due e più componenti, mentre solo successivamente furono formulati prodotti monocomponenti, come quello qui utilizzato. Questo ha la consistenza di pasta morbida e compatta ed è reticolante ed addensante mediante esposizione all'aria: in presenza di umidità atmosferica il silicone reagisce, ha inizio l'indurimento (prodotto igroindurente) atto a creare un elastomero siliconico, ciò provocando l'evaporazione di circa il 4% di acido acetico, come può evincersi dal caratteristico odore pungente esalato durante tale fase; naturalmente la temperatura ed il grado di umidità atmosferica influenza il raggiungimento della sua elasticità, nonché l'indurimento finale. Questo processo, appunto noto come vulcanizzazione, reticolazione o essiccamento, inizia in superficie formando uno strato elastico, per poi proseguire gradualmente all'interno della massa: mentre avviene l'ulteriore polimerizzazione dei polisilossani, la gomma siliconica diventa sempre più impermeabile all'umidità, ostacolando quindi la polimerizzazione degli strati interni; allo stadio finale si ottiene un corpo elastico, le cui proprietà vanno migliorando con l'invecchiamento. I siliconi sono classificati in base al sottoprodotto generato durante il processo di polimerizzazione:

- acetici - liberano acido acetico, anche riconoscibile, come detto, per l'odore caratteristico esalato
- alcossici - liberano alcool con diversi pesi molecolari, normalmente metanolo
- amminici - liberano ammine, dal caratteristico odore di pesce marcio

- ossimici - da formule speciali che liberano ossimi, con la caratteristica esclusiva che questo sottoprodotto di reazione è nuovamente riutilizzato nella reazione di polimerizzazione, da cui l'ulteriore definizione di siliconi neutri.

Il nichel, elemento dell'VIII gruppo della tavola periodica e appartenente alla prima serie degli elementi di transizione, è un metallo ad alta conducibilità elettrica ed a basso rate di ossidazione, oltre che piuttosto resistente alla corrosione. È inoltre un elemento che esibisce il fenomeno del ferromagnetismo nel range di temperature d'interesse. I metalli di transizione sono caratterizzati da una stretta banda d ad alta densità di stati, che si sovrappone ad una banda s , con il livello di Fermi posto in tale regione di sovrapposizione. Immagini riprese mediante SEM (Scanning Electron Microscopy – Microscopia a Scansione Elettronica), di cui la Fig. 2.14 è un esemplare, evidenziavano una forma irregolare delle particelle, approssimabile ad un ellissoide di eccentricità media di ~ 0.7 . Il diametro maggiore delle particelle denotava valori nel range da 1 a 3 μm , mentre la loro superficie evidenziava un'alta rugosità, dell'ordine di 0.1 – 0.2 μm . Tali particelle venivano uniformemente disperse, mediante metodi meccanici, nel silicone non reticolato.

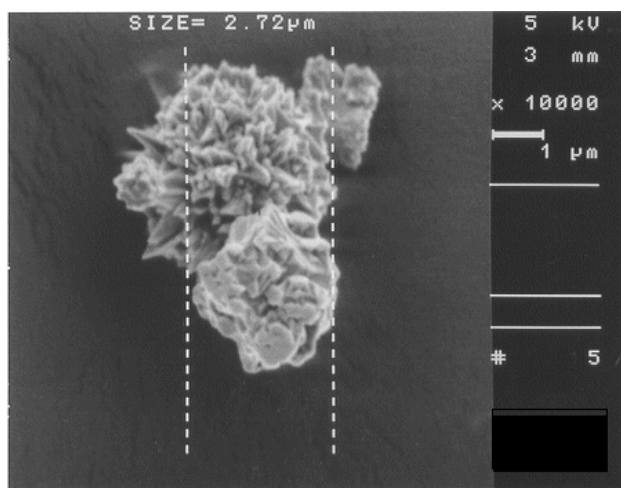


Figura 2.14: Immagine ripresa al SEM (Scanning Electron Microscopy) di un agglomerato di particelle di Ni, denotante la loro tipica forma ellissoidale.

La realizzazione dei campioni è avvenuta provvedendo dapprima a pesare la quantità di silicone necessaria, depositandola su un sottile ma resistente foglio di polietilene inerte, usualmente utilizzato per buste chimiche, distendendola poi mediante una spatola di

acciaio inossidabile così da formare una pellicola sottile, di spessore sensibilmente inferiore al millimetro. Si è quindi provveduto a spargere, su tale sottile pellicola, la quantità di polveri, idonea alla realizzazione del campione contenente la data frazione volumetrica di nichel, usando un opportuno cucchiaino in acciaio inossidabile e controllando a vista, in tale fase di lavorazione, l'uniformità della distribuzione. Infine, si è proceduto al mescolamento del composto così ottenuto usando la tecnica dello spatolamento, mediante la quale si operava una contemporanea compressione delle polveri sullo strato siliconico così da penetrarlo efficacemente. Al raggiungimento di una buona amalgama, denotata da un omogeneo iscurimento della mistura, questa veniva posta in una siringa ed estrusa, anche al fine di eliminare possibili bolle di aria (*outgassing*), in uno stampo di teflon (Fig. 2.15), - di dimensioni 97.95 mm in lunghezza, 2.10 mm in larghezza e 1.98 mm di profondità -, precedentemente ripulito mediante getti di aria compressa dapprima, e con metanolo poi, e lasciato asciugare quindi diverse ore. Il politetrafluoroetilene (PTFE), più comunemente designato come teflon, ottenuto mediante polimerizzazione per addizione, è un materiale di elevatissima inerzia chimica, di cristallinità elevata (circa il 95%), antiaderente, facilmente modellabile, sulle cui superfici non si formano facilmente pellicole di vapor acqueo. Tutte queste operazioni di lavorazione del materiale composito, eseguite munendosi di guanti sterili, in rayon acetato, e sotto cappa chimica, avvenivano in 20-30 minuti circa, tempo di indurimento superficiale del silicone, ed a temperatura ambiente. Nello stampo si concretava la fase del progressivo indurimento: il materiale vi giaceva da 24 a 48 ore, in relazione a temperatura ed umidità, con la superficie superiore esposta all'ambiente e protetto da una teca dotata di piccole fessure d'areggiamento.



Figura 2.15: Stampo in teflon utilizzato per il processo di solidificazione.

Ai fini del calcolo della quantità in peso di particelle conducenti necessaria per ottenere la frazione volumetrica desiderata nella mistura, prefissata la quantità di silicone, si è utilizzata la relazione già esplicitata nel paragrafo 1.1, nell'ipotesi di poter trascurare, a seguito del procedimento di lavorazione adottato, il contenuto di aria ed impurità interne al materiale:

$$\Phi = \frac{V_N}{V_N + V_S} \quad (2.10)$$

dove Φ =frazione volumetrica delle particelle di nichel, V_N =volume delle particelle di nichel, V_S =volume del silicone. La massa di particelle di nichel m_N necessaria ad ottenere una prefissata frazione volumetrica è quindi risultata

$$m_N = \frac{m_S \rho_N}{\rho_S \left(\frac{1-\Phi}{\Phi} \right)} \quad (2.11)$$

dove m_S = massa del silicone, ρ_N = densità del nichel, pari a 8.90 ± 0.01 g/cm³ a 300 K [51], ρ_S = densità del silicone a temperatura ambiente. Le misure di peso sono state eseguite mediante una bilancia elettronica di precisione Orma (model BC250) dotata di sensibilità dell'ordine del milligrammo, ($\Delta m = \pm 0.001$ g), mentre la misura di densità del silicone è stata ottenuta utilizzando dapprima il consueto metodo idrostatico, poi un opportuno densimetro. Essendo l'entità dell'errore sulla misura di ρ_S di gran lunga maggiore di quelle sulle altre grandezze in gioco, si è potuto ritenere che l'errore $\Delta\Phi$ sia allora dato da:

$$\Delta\Phi \cong \left| \frac{\partial\Phi}{\partial\rho_S} \right| \Delta\rho_S = \left(1 + \frac{m_S \rho_N}{\rho_S m_N} \right)^{-2} \frac{m_S \rho_N}{\rho_S^2 m_N} \Delta\rho_S . \quad (2.12)$$

Nel caso del composito di tipo (b), si induceva la reticolazione del silicone mediante successiva aggiunta di idonea quantità di SILOPREN U Cross-link Agent 230 - prodotto dalla Bayer Silicones, presentandosi in forma liquida trasparente, con densità dichiarata pari a 0.975 g/cm³ a 20 °C – con un rapporto ottimale di miscelazione in peso di 100/10, come da scheda tecnica allegata al prodotto. La mistura, sottoposta ad omogeneizzazione mediante “batch mixer”, veniva quindi posta in una siringa ed estrusa in uno stampo in

teflon, nel quale giaceva da 24 a 48 ore. Il processo di lavorazione e la successiva lenta solidificazione avveniva a temperatura ambiente. Ad indurimento definitivo, dal materiale venivano ricavati campioni a forma di parallelepipedo, di dimensioni medie $(4.00 \times 2.00 \times 2.00) \text{ mm}^3$. L'omogeneità della dispersione delle particelle veniva controllata mediante microscopia ottica ad alta risoluzione, sia in riflessione che in trasmissione, su differenti sezioni di sottili spessori di materiale. L'incertezza sulla frazione volumetrica delle particelle risultava entro il 2% nel range di concentrazione 10–35%.

2.5 APPARATO SPERIMENTALE PER MISURE DI ELASTORESISTIVITÀ

La comprensione degli effetti del campo magnetico sulle proprietà di trasporto elettrico in tale classe di compositi passa naturalmente attraverso la misura della resistenza elettrica DC dei campioni. A tal fine è stato adottato il convenzionale metodo a due terminali a temperatura ambiente.

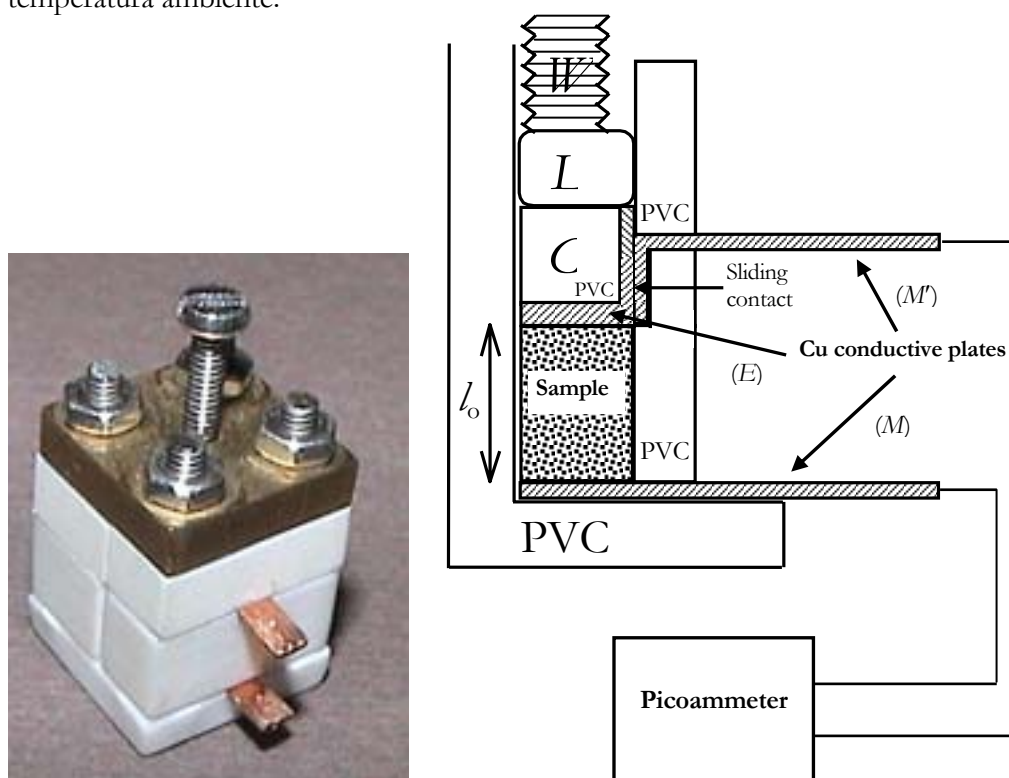


Figura 2.16: Dispositivo sperimentale - e suo schema - impiegato per la misura della resistività. W =vite micrometrica, L =trasduttore, C =cursore.

A posteriori, i valori di resistenza misurati hanno confermato l'idoneità di tale scelta. La differenza di potenziale alle estremità del campione sottoposto a misura era tenuta ad un

valore costante e l'intensità di corrente risultante era misurata mediante un picoammetro (Keithley 6487), come schematizzato in Fig. 2.16 . L'elettrodo in rame (M) ed il piatto in rame (E) sono posti in idoneo contatto elettrico grazie all'estrema accuratezza meccanica impiegata per la costruzione del dispositivo sperimentale, anche ritratto alla sinistra della stessa Fig. 2.16 . Il trasduttore e i componenti di tale dispositivo – le cui ridotte dimensioni sono tali da consentirne l'immissione anche all'interno di apparati quali magnetometri, criostati, ecc., ampliandone così le possibilità d'impiego –, ad eccezione degli elettrodi, sono tutti prodotti in PVC (materiale dotato di resistività di volume pari a $5 \times 10^{13} \Omega \times \text{cm}$ [54]), il cui alto valore del modulo bulk, di gran lunga superiore a quello del composito, permette di escludere l'insorgere di deformazioni di quest'ultimo perpendicolarmente all'asse di compressione. L'apparato è infatti tale da poter condurre esperimenti che comportino, mediante lento spostamento del cursore (C), variazione della lunghezza l_0 del campione senza mutarne la sezione, così da produrre una deformazione di volume $\Delta\tau/\tau$, dove τ è il volume del campione, uguale alla deformazione uniassiale $\Delta l_0/l_0$. Sulla base della configurazione descritta, è possibile legare la resistenza del campione R e del circuito R^e alla tensione applicata V e all'intensità di corrente I misurata: $R + R^e = V/I$. I valori di R^e rilevati erano sempre inferiori di qualche percento rispetto ai valori di V/I , pertanto il loro contributo è stato trascurato. La resistività del campione era quindi valutata in base alla relazione $\rho = (S/l) (V/I) \cong RS/l = (S/l) [(V/I) - R]$, dove l denomina la dimensione variabile del campione lungo l'asse di deformazione e S è la sezione – costante e sempre uguale alla regione dell'elettrodo conduttivo E in contatto con la superficie del campione - perpendicolare a questo asse.

2.6 RISULTATI E DISCUSSIONE

Al fine di descrivere il comportamento della resistività in funzione della frazione volumetrica della carica conduttiva, sono state condotte misure su una serie di campioni per ciascun valore della concentrazione di riempitori e per ciascuna delle due tipologie di matrice. I valori riscontrati, esposti in Fig. 2.17, denotano, come atteso, un alto range di variabilità, protendendosi tra i valori di resistività del materiale isolante siliconico e quelli delle polveri di nichel puro compattate ($10^{-4} \Omega \times \text{cm}$ [55]). Una così ampia variabilità rende attualmente impossibile una descrizione unificata dei processi di trasporto elettrico per tutte le possibili proporzioni metalliche.

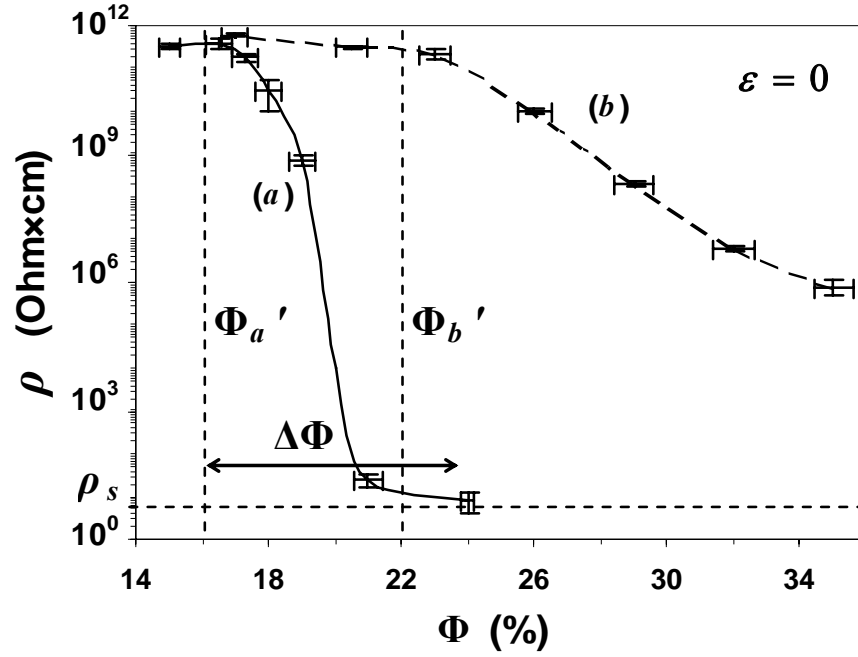


Figura 2.17: Resistività ρ in funzione della frazione volumetrica Φ di particelle di Ni per i compositi di tipo (a) (linea continua) e di tipo (b) (linea tratteggiata). Le barre di errore verticale rappresentano la deviazione standard ottenuta per misure ripetute su differenti campioni con la stessa frazione volumetrica nominale e a cui non è stata applicata alcuna deformazione relativa longitudinale $|\varepsilon| = \Delta l_0 / l_0$.

Le proprietà elettriche del composito mutano in base alla contiguità delle particelle disperse. Pertanto, dal grafico sono evidenziabili, considerando le variazioni nella topologia della struttura inerentemente alle diverse percentuali di riempitore metallico, e in accordo a precedenti studi teorici e sperimentali [56], tre distinti comportamenti:

- a piccoli valori della concentrazione (Φ) corrisponde uno stato isolante, dove le particelle di nichel sono ben separate le une dalle altre, senza alcun cammino conduttivo instaurato, e con valori della resistività relativamente costanti;
- l'incremento del valore di Φ determina maggiore prossimità tra le particelle, abilitando processi di tunneling e/o hopping tra queste e instaurando un regime percolativo atto a descrivere l'ingenerarsi nel composito di una transizione (la cui regione di valori è indicata in Fig. 2.17 come $\Delta\Phi$) da isolante elettrico a conduttore, con relativo brusco calo della resistività;

- oltre la soglia percolativa, sono finalmente stabiliti molteplici cammini continui tra le particelle, permettendo al composito di giungere al pieno regime conduttivo, con valori della resistività in lenta diminuzione.

Quando le particelle metalliche sono isolate, la conduttività del composito, intesa come inverso della resistività volumetrica, cambia soltanto leggermente: il composito rimane fondamentalmente un isolante, sebbene le sue proprietà dielettriche possono essere sensibilmente mutate. Per valori estremamente bassi della frazione volumetrica, ed in considerazione dei valori di tensione applicata, è generalmente assunto in letteratura [18] un modello di trasporto dei portatori di carica definito *space-charge-limited* (SCL). La corrente SCL non è controllata né dalla velocità dei portatori di carica nel materiale, né dall'andamento con il quale tali portatori sono forniti, ma bensì dall'effetto inibente delle cariche già introdotte [57]. Per quelle strutture dove i portatori possono liberamente accedere nell'isolante e liberamente fluire attraverso di esso, la densità dei portatori di carica liberi determina un gradiente di campo che influenza la densità della corrente. Nel caso in esame, tale modello è atto a spiegare un incremento nella conduttività dell'isolante causato da effetti di intrappolamento (*trapping*) delle particelle metalliche e/o dal processo di polimerizzazione [58], (difetti strutturali e disordine nella fase polimerica possono infatti costituire altre fonti di trapping), con valori delle correnti prodotte proporzionali al quadrato [59], o anche a potenze più elevate [60], della tensione applicata. Gli stati localizzati creati agiscono infatti come centri d'intrappolamento per i portatori: dopo aver intrappolato la carica iniettata dagli elettrodi, acquisiscono una carica elettrica propria (carica spaziale), che gioca un ruolo chiave nella determinazione del processo conduttivo SCL. I centri d'intrappolamento limitano la diffusione generalizzata delle cariche nel materiale, creando per esse, viceversa, una sorta di cammini privilegiati. Al crescere della frazione volumetrica delle particelle conduttive, appare ragionevole supporre che un incremento nella concentrazione delle stesse determini un decremento degli spessori degli strati di materiale isolante da cui esse sono circondate. Siamo pur sempre nel range di struttura dielettrica o isolante, ma ora il trasferimento di cariche da una particella ad un'altra può presentarsi mediante *tunneling* diretto, attraverso gli strati isolanti d'interfaccia, piuttosto che in un regime di *space-charge-limited-current*. Se però è usualmente accettato che il trasferimento di corrente attraverso lo strato isolante circondante le particelle avvenga mediante effetto tunnel, il meccanismo concreto di realizzazione di tale effetto è ancora controverso, dipendendo dalla composizione del materiale, le sue modalità produttive, le

procedure di misura ed i suoi parametri sperimentali, come ad esempio i campi elettrici applicati. Sovente, in un regime di campi elettrici applicati di bassa intensità, dove la differenza di tensione tra grani metallici vicini è molto più piccola di $k_B T/e$ (k_B =costante di Boltzmann, T =temperatura, e =carica dell'elettrone), viene invocato un modello di tunneling attivato termicamente tra due particelle metalliche vicine, ma isolate, separate da barriere di potenziale [61]. Questo trasporto di portatori di carica tra due particelle metalliche vicine attraverso tunneling quanto-meccanico è naturalmente influenzato dal materiale isolante circostante, con costante dielettrica ϵ_{is} . Il concetto di tunneling attivato termicamente, suggerito dapprima da Neugebauer e Webb [61], considera il trasferimento di un singolo elettrone tra due particelle metalliche inizialmente neutre: questo trasferimento elettronico comporta un incremento dell'energia elettrostatica. L'energia di attivazione ΔE , necessaria a fornire la non trascurabile energia elettrostatica atta a rimuovere una carica elettronica da una particella metallica ed a collocarla su di una vicina, può essere determinata dal raggio R della particella metallica immersa nella matrice, e dalla distanza B di separazione tra le due particelle metalliche, assumendo una forma, in accordo a Neugebauer e Webb, per particelle sferiche con taglia uniforme e con una distanza di separazione costante, pari a

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{is}} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2R + B} \right). \quad (2.13)$$

L'energia di attivazione elettrostatica può quindi essere determinata in funzione della taglia delle particelle e della spaziatura tra di esse, assumendo valori dell'ordine di 0.1 eV, e variando poco all'aumentare della dimensione R delle particelle o della spaziatura B . Eventuali discrepanze tra dati sperimentali e modello sono state sinora addotte all'uso di valori medi per i raggi R delle particelle metalliche e per la distanza interparticellare B , mentre nei sistemi fisici reali tali valori hanno una natura distribuita. L'effetto di un campo elettrico applicato è quello di diminuire l'energia di separazione tra gli stati iniziali e finali del salto elettronico. Laddove siano applicati valori di campo elettrico molto elevati, ciò comporta fenomeni come generazioni di portatori di carica indotti dal campo (*Fowler-Nordheim field emission*) e anche tunneling assistito dal campo, correlato ad un brusco incremento della conduttività [18]. N. F. Mott [62], durante la seconda metà degli anni sessanta, sviluppò un modello teorico di trasporto denominato *hopping*, in cui è considerato un flusso elettronico tra conduttori attraverso una *gap* isolante. Quando le particelle

conduttive sono relativamente contigue, gli elettroni possono saltare la gap tra le particelle, determinando un flusso di corrente. L'abilità di un elettrone di saltare una gap, sotto una determinata differenza di potenziale applicata, s'incrementa esponenzialmente con il decremento dell'entità della gap. Possono essere superate gap varianti da 1 a 10 nm, in relazione alle proprietà fisiche e chimiche della matrice polimerica, alla tipologia e concentrazione delle particelle conduttive, ed alle modalità di preparazione del composito. Naturalmente l'elettrone deve avere il suo livello di energia di partenza incrementato a quello di una banda appropriata da cui possa saltare attraverso la gap. Il modello di hopping perciò coinvolge un'adeguata energia di attivazione. Mott derivò un'equazione determinante la probabilità per unità di tempo P_H per l'hopping di un elettrone da uno stato energetico localizzato ad un altro, attraverso l'isolante:

$$P_H = A\tau e^{-\Delta W/kT} \times e^{-\Lambda W_p/k_B T} \quad (2.14)$$

dove A =costante, ΔW =energia di attivazione necessaria per il salto della gap, T =temperatura del campione, k_B =costante di Boltzmann, Λ =opportuna costante, W_p =energia di polarizzazione locale attraverso la barriera, τ =fattore di tunneling della forma $\exp(-\alpha r)$, con α =costante, - anche definita lunghezza di localizzazione inversa ed atta a descrivere il decadimento esponenziale della funzione d'onda elettronica a grandi distanze -, e r =distanza spaziale attraverso cui il tunneling dell'elettrone deve manifestarsi. La forma esponenziale del fattore di tunneling evidenzia l'importanza della contiguità tra particelle conduttive adiacenti, mentre la presenza di un'energia di attivazione induce anche ad attendersi effetti legati alla temperatura.

Quando finalmente le particelle metalliche entrano in contatto fisico le une con le altre, a costituire una rete continua attraverso il composito, tra le due superfici a contatto con gli elettrodi, ecco verificarsi un repentino mutamento dei valori di resistività, come evidenziato anche dal grafico in Fig. 2.17 : il composito cambia le sue proprietà elettriche da quelle di un effettivo isolante a quelle in cui può definirsi elettricamente conduttivo, lungo una relativamente stretta regione di frazioni volumetriche, evidenziando un effetto di soglia (transizione di fase del secondo ordine). In tale regione le proprietà di trasporto elettriche vengono modellizzate mediante il ricorso alla teoria della percolazione, e la conduttività D.C. vicino alla soglia percolativa è comunemente espressa come

$$\sigma \propto (\Phi - \Phi_c)^\mu, \quad \Phi \geq \Phi_c \quad (2.15)$$

con Φ_c =frazione volumetrica di soglia percolativa del componente conduttivo e μ =esponente della conduttività. Il valore di Φ_c dipende, come già descritto, dai dettagli della composizione del materiale eterogeneo, mentre il valore di μ , che non risulta essere universale, come in letteratura inizialmente ritenuto, dipende in particolare, ma non esclusivamente, dal modello percolativo adottato e dalla dimensionalità del sistema, ed è attualmente valutato 1.2÷1.3 nel caso bidimensionale, e 1.7÷2.0 nel caso tridimensionale [63]. Normalmente è introdotto anche un altro esponente s della conduttività, attualmente valutato ≈ 0.87 nel caso tridimensionale [63], tale che

$$\sigma \propto (\Phi_c - \Phi)^{-s}, \quad \Phi \leq \Phi_c. \quad (2.16)$$

Tali esponenti possono anche essere empiricamente valutati, considerando, in un grafico, la pendenza di $\log(\sigma)$ rispetto al $\log(\Phi - \Phi_c)$ o al $\log(\Phi_c - \Phi)$, sopra e sotto la soglia di percolazione. In realtà, la strutturazione di una rete continua di particelle non necessariamente implica soltanto contatto fisico tra particelle adiacenti: il contributo alla conducibilità può ancora provenire da fenomeni di tunneling, tanto che diversi autori, in letteratura [7,64], definiscono l'esponente di conduttività μ come costituito da due contributi, l'uno derivante dalle particelle in effettivo contatto fisico, l'altro dagli eventi di tunneling ancora presenti ed intimamente legato alla struttura delle particelle conduttive. I differenti valori sperimentali determinati in letteratura per Φ_c e μ , per materiali compositi simili, evidenziano l'influenza dei dettagli strutturali del composito inerentemente alle sue proprietà elettriche. Risulta chiaro che le dimensioni delle particelle metalliche, la loro forma (il "volume d'interazione" delle particelle elongate è certamente maggiore di quello delle particelle di forma sferica, a parità di frazioni volumetriche) e le caratteristiche fisiche della matrice isolante, assumono certamente rilievo nei pressi della soglia di percolazione: la frazione volumetrica delle particelle conduttive e la loro taglia media non possono adeguatamente ed esaustivamente caratterizzare la struttura del composito. Quando le particelle metalliche sono finalmente in diretto contatto, l'area di tale superficie è certamente più piccola della loro sezione: tale *spot* di contatto è responsabile della cosiddetta resistenza transiente [59], che, unitamente alle zone di isolante ancora persistenti nel materiale, comporta l'insorgere di un largo spettro di valori di resistenza nel sistema e quindi di differenze nelle proprietà percolative tra i materiali compositi reali ed i

modelli fisici. Da qui l'apparire, anche nel grafico di Fig. 2.17, di una regione, definita di *smearing*, per cui la caduta della curva, nella regione di soglia, è molto meno ripida di quanto atteso dai modelli di teoria della percolazione.

L'incremento dei valori di frazione volumetrica delle particelle metalliche oltre la regione percolativa non sembra inizialmente ridurre apprezzabilmente la resistività del composito. Il composito, in questa regione, sembra esibire un tipico comportamento metallico, dove gli elettroni di valenza, in virtù della differenza di potenziale applicata agli elettrodi, possono portarsi in banda di conduzione ed essere liberi di fluire. Tale tipo di conduzione è normalmente denominata conduzione di banda. Il mancato avvicinamento ai valori di resistività del nichel bulk, anche per alte frazioni volumetriche, - come posto in rilievo in tantissimi lavori sull'argomento [65,66 ad es.] - potrebbe ascriversi, oltre che alla già citata discrasia tra superfici di contatto tra i grani e la sezione media degli stessi, - e quindi alle modalità di trasporto elettrico tra i microcontatti instauratisi tra le particelle di nichel -, anche al persistere, nel materiale, di isole o lagune di dielettrico isolante. Queste potrebbero determinare un decremento del cammino libero medio degli elettroni di conduzione nei percorsi metallici continui instauratisi tra particelle vicine, in quanto le interfacce tra particelle metalliche e suddette inclusioni costituirebbero, nel range di struttura metallica, una sorgente aggiuntiva di riflessione per gli elettroni di conduzione, come descritto dalla teoria Fuchs-Sondheimer [67-69]. Quale dei due meccanismi sia prevalente, per la classe di compositi in esame, risulta difficile da stabilire fondandosi esclusivamente sulla tipologia di misure condotte in questo studio. Un raffronto tra le dimensioni della regione di contatto tra particelle di nichel e il libero cammino medio di queste ultime potrebbe fornire ulteriori indizi. La dimensione della regione spaziale di contatto tra particelle conduttive, certamente piccola rispetto al raggio r di queste ultime, può essere stimata mediante la formula di Hertz [70] per il raggio di contatto a tra particelle sferiche

$$a = \left(\frac{Pr}{Y_N} \right)^{\frac{1}{3}} \leq 10^{-9} m \quad (2.17)$$

dove P =carico applicato al contatto (proporzionale al peso di una particella di nichel), Y_N =modulo di Young del nichel=200GPa. Il valore di a è valutato in corrispondenza di $r=3\mu m$. Stimare il valore del libero cammino medio degli elettroni di conduzione nel

materiale composito in regime conduttivo a temperatura ambiente pone considerevoli difficoltà, legate in generale alla stessa specifica struttura disordinata del materiale, alle dislocazioni in esso presenti, ed al fatto che, per i metalli di transizione come il nichel non vi è più alcuna ragione di aspettarsi che le superfici di Fermi assomiglino alle sfere leggermente distorte dell'elettrone libero [71], per cui risulta altresì difficile la valutazione della velocità di Fermi. Inoltre, una valutazione del tempo di rilassamento compiuta adottando, con estrema semplificazione, il modello di Drude (dove si considera che tutte le collisioni – di durata piccola rispetto al tempo medio tra due di esse - coinvolgono soltanto elettroni prossimi appunto alla superficie di Fermi), ed impiegando il valore di conduttività riscontrato per i campioni nel range conduttivo, condurrebbe a valori scarsamente ammissibili fisicamente. In ogni caso, assegnando alla velocità di Fermi un valore $v_F \approx 2 \times 10^8 \text{ cm/s}$, e al tempo di rilassamento un valore, genericamente riscontrato come limite per quelli fisicamente ammissibili, $\tau_C \sim 10^{-15} \div 10^{-16} \text{ s}$, risulterebbe un libero cammino medio pari a

$$\lambda_C = v_F \tau_C \approx 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ m} \quad . \quad (2.18)$$

Il valore del libero cammino medio per gli elettroni di conduzione nel materiale composito apparirebbe quindi $\leq a$, raggio dello *spot* di contatto: ciò lascerebbe prevalere l'ipotesi che il valore della conducibilità σ_C del composito sia determinato, in tale range di struttura metallica ed a temperatura ambiente, prevalentemente dalle dimensioni della zona di contatto tra le particelle, così che σ_C sia direttamente proporzionale al raggio di tale spot di contatto [33,59,65,72], e non dalla riflessione degli elettroni di conduzione all'interfaccia tra particelle metalliche e dielettrico isolante. Si potrebbe ben affermare, in tal senso, che i valori di resistività misurati in questo regime metallico riflettano i valori di resistività dei contatti inter-particella, piuttosto che i valori di resistività del nichel bulk. In definitiva, la crescita ulteriore della concentrazione di particelle conduttive, - e quindi l'ulteriore incremento nel numero dei canali conduttivi in parallelo e l'aggiunta di ulteriori piccoli agglomerati di particelle al *backbone* conduttivo -, non determina alcun tangibile incremento alla conduttività del composito.

I dati sperimentali pongono in rilievo, d'altra parte, il ruolo importante svolto dalla matrice siliconica nel determinare le soglie di percolazione ($\Phi'_b > \Phi'_a$) e la regione di transizione allo stato conduttivo (transizione solo parziale nel caso del composito di tipo (b)). Tali

differenze risultano interpretabili considerando che il silicone di tipo (b) presenta un valore più basso di viscosità nella fase liquida, così da essere in grado di ricoprire le particelle, durante l'operazione della loro dispersione nella matrice, con uno strato isolante più uniforme e sottile, tale da permetterne una loro più facile rotazione. Ecco quindi presentarsi un più alto valore di soglia percolativa ed il mancato raggiungimento, nel composito di tipo (b), di un completo contatto elettrico tra le particelle anche a valori di concentrazione $\Phi=35\%$, valore che le modalità di lavorazione impiegate non permettevano di superare. È inoltre importante rilevare che il valore assunto dalla resistività di saturazione (ρ_s in Fig. 2.17) nei campioni di tipo (a) è più elevato del valore della resistività attesa nei compatti di puro nichel microgranulare ($10^{-4} \Omega \times \text{cm}$ [55]). Questo conferma il delicato ruolo svolto dalla matrice isolante che probabilmente rimane intrappolata nel volume interparticellare anche a concentrazioni più alte del valore di soglia, pur non costituendo uno strato continuo. In queste condizioni il meccanismo di conduzione è dominato dai microcontatti fra le particelle di nichel, che limitano il libero cammino medio delle cariche elettriche attraverso le isole metalliche [65].

Una variazione della frazione volumetrica delle particelle conduttive nel composito determina dunque una sensibile variazione nelle proprietà di trasporto, ancor più se tale variazione interviene nel range di soglia percolativa, laddove si manifesta una transizione isolante-conduttore. La matrice polimerica, con le sue proprietà elastiche, ha altresì una forte influenza sulla conduttività elettrica di questa classe di compositi: ciò si manifesta ancor più marcatamente quando si sottopone il composito ad uno stimolo meccanico. Nella Fig. 2.18 e 2.19 sono infatti evidenziati i grafici rappresentanti i valori della resistività misurata al variare della deformazione relativa assiale applicata $|\varepsilon|$ su campioni prodotti alle varie frazioni volumetriche nominali, per entrambe le tipologie di compositi.

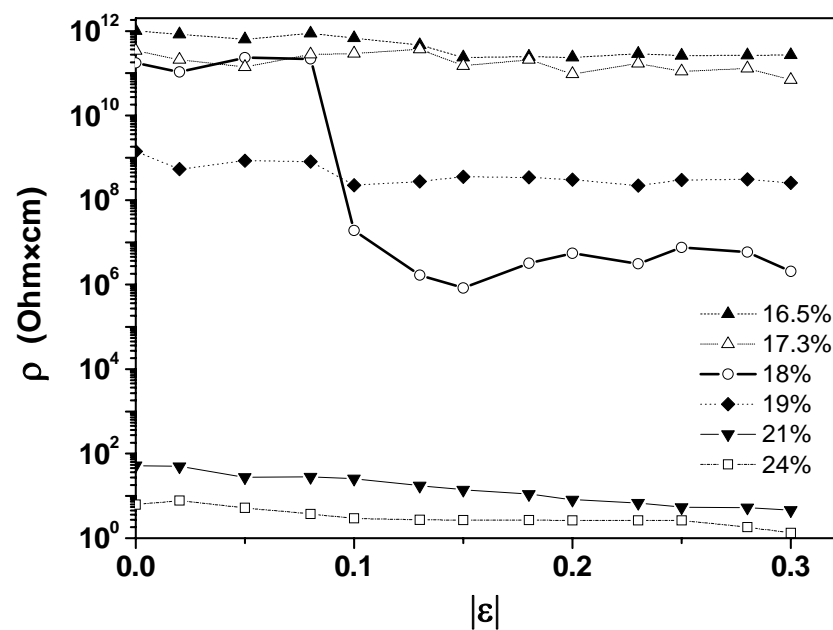


Figura 2.18: Grafico riassuntivo degli andamenti di resistività al variare della deformazione relativa assiale applicata $|\epsilon|$ per campioni di composito del tipo (a) prodotti alle varie frazioni volumetriche di particelle conduttive.

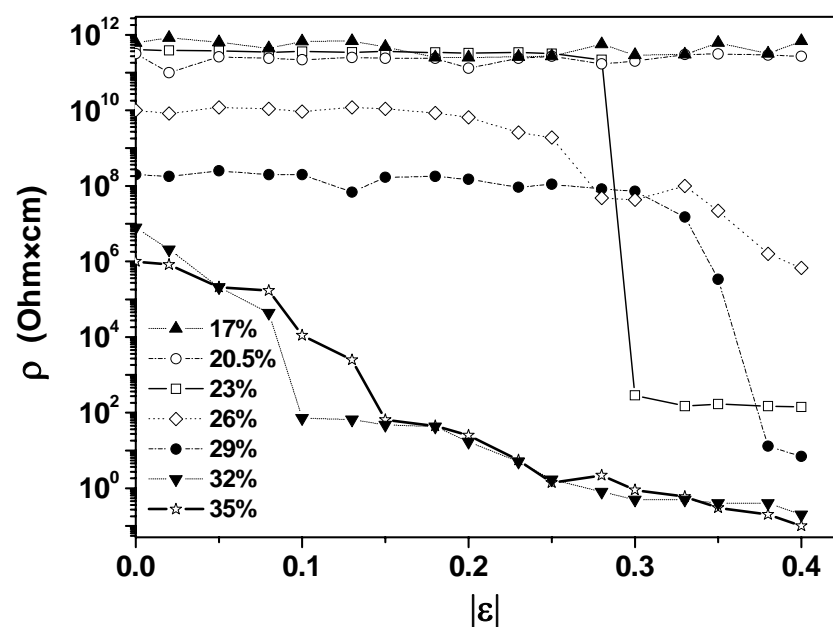


Figura 2.19: Grafico riassuntivo degli andamenti di resistività al variare della deformazione relativa assiale applicata $|\epsilon|$ per campioni di composito del tipo (b) prodotti alle varie frazioni volumetriche di particelle conduttive.

Sebbene per tutte le frazioni volumetriche sia generalmente presente un trend decrementale dei valori di resistività all'aumentare della compressione applicata, è immediato notare la ripida caduta di resistività per il campione prodotto alla frazione volumetrica prossima alla soglia critica Φ' (18% per il composito di tipo (a), 23% per quello di tipo (b)). Ad un appropriato valore della deformazione di volume, dunque, un piccolo incremento (2%) della deformazione relativa può indurre una transizione dallo stato isolante a quello conduttivo, accompagnato da una variazione *gigante* della resistività (circa nove ordini di grandezza nel composito di tipo (b)). Normalmente, se la resistenza elettrica di un materiale dipende da una deformazione esterna applicata ad esso, il materiale è detto esibire *piezoresistività* (vedasi cap. 1). Nel caso in esame, la deformazione induce una variazione di volume del campione che si traduce in una variazione relativa della concentrazione dei componenti, essendo le particelle di nichel molto più rigide del polimero siliconico costituente la matrice ospite (il modulo di Young del nichel risulta dell'ordine dei 10^{11} Pa). La variazione relativa della concentrazione sotto stress è infatti direttamente legata alla differenza nella compressibilità dei costituenti: l'effetto piezoresistivo risulta tanto più marcato, quanto maggiore è tale differenza. In alcuni modelli teorici [3] si predice palesemente una “divergenza” della piezoresistività quando i valori di frazione volumetrica approssimano la soglia percolativa. Fondare le deduzioni teoriche sui soli parametri di compressibilità e distanza interparticellare può costituire però un limite alla comprensione globale dell'effetto di accoppiamento tra le proprietà di trasporto elettrico e deformazione meccanica. Infatti, una compressione del campione, prodotto ad una data concentrazione metallica $\Phi \leq \Phi' + \Delta\Phi$, nel dispositivo di misura descritto dovrebbe produrre una redistribuzione delle particelle, con una conseguente diminuzione della loro distanza reciproca lungo l'asse di deformazione uniassiale, mentre non dovrebbero mutare le distanze fra le particelle lungo la sezione ortogonale all'asse di deformazione. In un ideale regime elastico uniassiale di questo tipo il decremento della distanza media interparticellare è proporzionale a $|\varepsilon|$. Al fine di riprodurre tale distanza media in un campione, non deformato, che fosse originariamente prodotto ad una frazione volumetrica nominale equivalente, quest'ultima dovrebbe allora essere incrementata di $[1/(1-|\varepsilon|)]^3$. Quindi, se il ruolo dominante fosse assunto unicamente dalla distanza media interparticellare nella stessa direzione del flusso di corrente (coincidente con l'asse di deformazione uniassiale), in un campione non deformato, in cui le particelle

sono omogeneamente disperse, la frazione volumetrica che dovrebbe riprodurre lo stato di conduzione susseguente alla compressione è

$$\Phi^{**} = \frac{\Phi}{(1 - |\varepsilon|)^3} . \quad (2.19)$$

Sulla base di questa relazione, in presenza di una deformazione compressiva ε , è possibile predire la nuova resistività impiegando i dati desunti dalla Fig. 2.17, costruendo ad esempio la curva ideale tracciata in Fig. 2.20 per un campione di composito di tipo (a) di concentrazione iniziale del 18%. Nella stessa figura è esibita la curva sperimentale ottenuta sottoponendo a una reale deformazione relativa $|\varepsilon|$ un campione prodotto alla frazione volumetrica del 18%. Seguendo gli stessi criteri, in Fig. 2.21 è rappresentato il grafico comparativo tra le curve di ρ vs. $|\varepsilon|$ per un campione di composito di tipo (b) di frazione iniziale di nichel pari al 23%. La palese difformità tra il comportamento teorico ed il reale comportamento sperimentale sembra confermare che, in presenza di una deformazione compressiva relativa, il meccanismo dominante responsabile delle variazioni di resistività non sia strettamente legato all'incremento della concentrazione di riempitori. Un notevole ruolo è anche svolto dalla matrice, la quale, all'applicazione della compressione, muta la propria densità e distribuzione topologica. Si può ulteriormente notare che, nei campioni di tipo (b), il polimero hosting risulta più efficace nel ricoprire le particelle con uno strato compatto e sottile, producendo valori di soglia più elevati per la variazione straordinaria di resistività (si vedano i valori di $|\varepsilon|'$ nelle Fig. 2.20 e 2.21). Quando tale strato polimerico interparticellare è rotto, insorgono nel composito aree di contatto tra gli agglomerati particellari sempre più estese, e la resistività finale approssima il valore che essa presenta nel nichel microgranulare compattato, evidentemente in misura più prossima nel composito del primo tipo. I campioni di tipo (b) sperimentano invece una transizione di resistività più ampia, evidenziata dai valori relativi $\Delta\rho$ più elevati che non nel tipo (a). In accordo a tali evidenze sperimentali, anche il valore dello stress longitudinale, come dedotto dalla deformazione di soglia $|\varepsilon|'$, ed i coefficienti elastici dei campioni impiegati per le misure esibite in Fig. 2.20 e 2.21, risultano più elevati per la matrice di tipo (b) (1.31 MPa) che non per la matrice di tipo (a) (0.44 MPa).

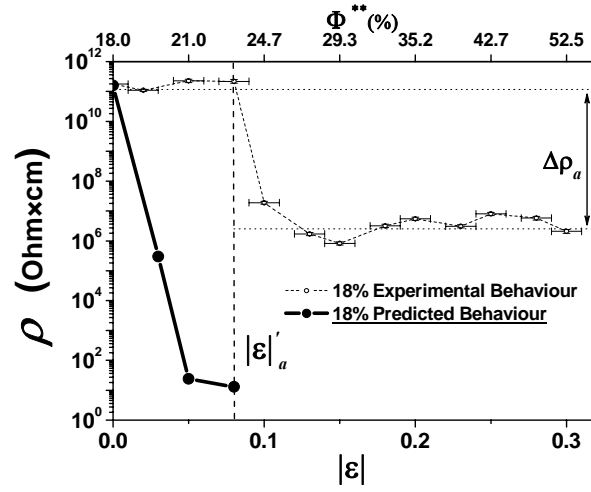


Figura 2.20: Grafico comparativo tra i valori sperimentali di resistività in funzione della deformazione relativa $|\varepsilon|$ di un campione del tipo (a) con concentrazione iniziale di Ni al 18%, e il comportamento predetto della resistività come funzione della frazione volumetrica delle particelle conduttive Φ^{**} ottenuta come conseguenza della contrazione di volume dovuta a una deformazione relativa ε nelle ipotesi chiarite nel testo.

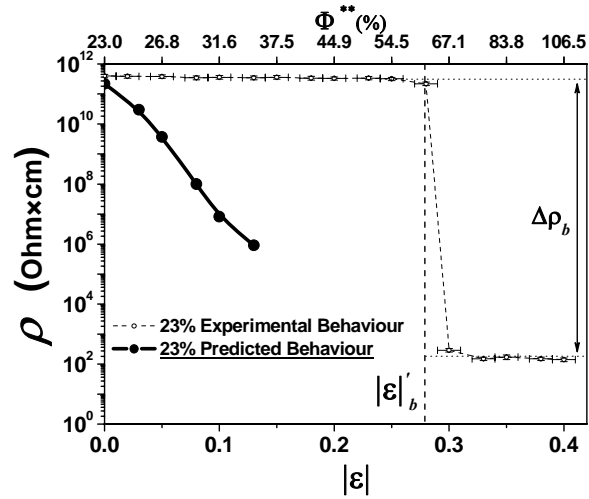


Figura 2.21: Le curve ivi riportate seguono gli stessi criteri della Fig. 2.20, ma si riferiscono ad un campione del tipo (b) avente una concentrazione iniziale di Ni al 23%.

Questa variazione *gigante* di resistività in funzione della deformazione volumetrica applicata che si manifesta in tali materiali elastomerici è stata più propriamente definita “effetto elastoresistivo” (vedasi cap.1), per meglio differenziarne la natura cooperativa rispetto ai meccanismi della piezoresistività standard e all’intrinseca piezoresistività dei singoli materiali costituenti il composito. Per le applicazioni potenziali di tale effetto, è estremamente importante testare il suo grado di reversibilità relativamente alle due tipologie di compositi in oggetto. Risultati sperimentali sono esibiti in Fig. 2.22: sebbene le curve di compressione-decompressione seguano lo stesso comportamento, si rileva la presenza di un’isteresi; in particolare, dopo un intero ciclo, la resistività del materiale risulta mutata.

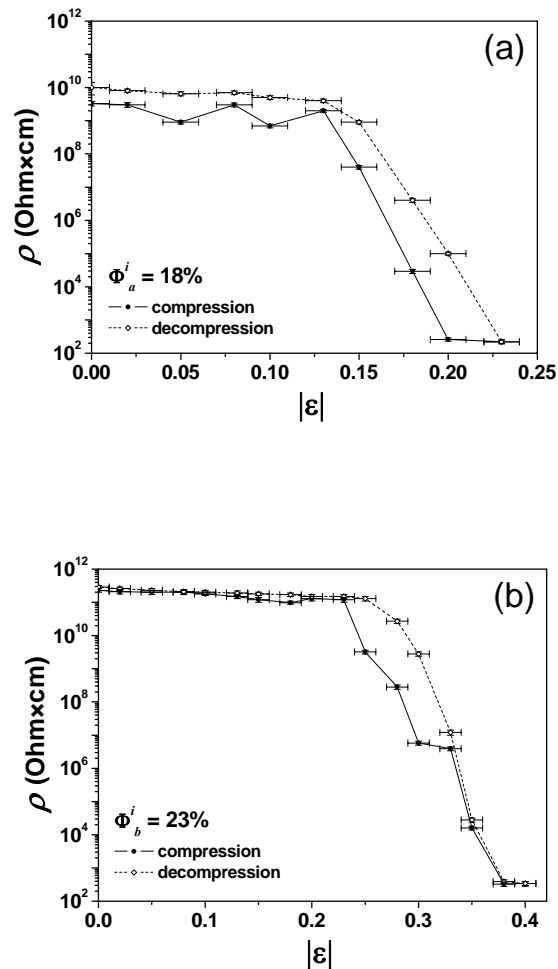


Figura 2.22: Valori di resistività misurati in un ciclo di compressione+decompressione in un campione del tipo (a) di frazione volumetrica iniziale del 18% (a) e in un campione del tipo (b) di frazione volumetrica iniziale del 23% (b).

Nel caso del silicone di tipo (b) è riscontrabile un comportamento più reversibile: una relativa isteresi è presente nella regione di transizione, ma il valore iniziale di resistività è ben riprodotto dopo un ciclo di deformazione, indicando che, lavorando nella direzione di una scelta mirata della matrice siliconica, l'effetto elastoresistivo può esibire caratteristiche di reversibilità. In particolare, ci si può attendere che, all'inverso, operando mediante un'espansione di volume, sia prodotta una forte variazione di resistività da valori di conduzione a valori di non conduzione, ciò a causa dell'incremento della distanza media fra le particelle che l'espansione determina. Un ulteriore aspetto da tenere ben presente per eventuali applicazioni è rimarcato dai valori di resistenza al variare del tempo, riportati in Fig. 2.23 per alcuni campioni del tipo (a) di assegnata frazione volumetrica. Essi evidenziano tempi di rilassamento per il materiale diversi per ciascuna frazione volumetrica, avallando la presenza di processi di *aging* attivi nel composito. Al fine di mitigare l'incidenza di tali fenomeni, è necessario precisare che ciascuna misura di resistività è stata compiuta lasciando intercorrere 60 secondi dal momento dell'elettrificazione del campione. La scelta di tale intervallo temporale è fondata anche sulla precauzione di non indurre effetti termici addizionali.

I risultati ottenuti candidano tali materiali nell'impiego in sensori d'allarme attivati da una deformazione. La deformazione può essere indotta da una pressione, un campo magnetico, dalla temperatura, dai gas presenti in atmosfera, ecc.. Particolarmente nei materiali di tipo (b), e in condizioni sperimentali ottimali, la transizione isolante-conduttore può essere indotta da una piccola deformazione relativa, così da ottenere $\Delta\rho/\Delta|\varepsilon|\cong 10^6 \text{ }\Omega\text{cm/ppm}$. Il valore della corrispondente variazione di stress tale da eccitare questa grande variazione di resistività può essere facilmente dedotta dal modulo bulk del materiale composito, risultando certamente interessante per applicazioni in microdevices: $\Delta\rho/\Delta|\sigma|\cong 10^5 \text{ }\Omega\text{cm/Pa}$.

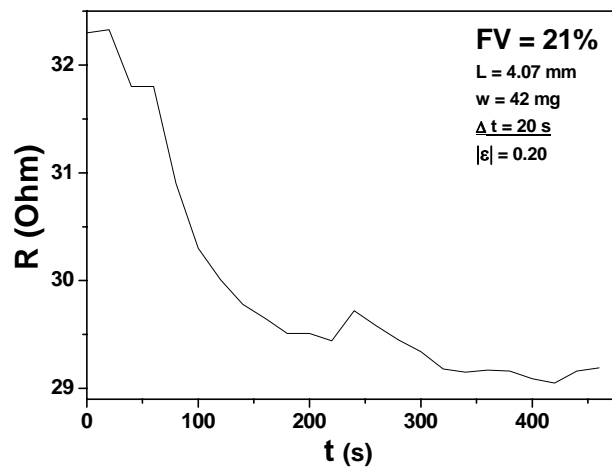
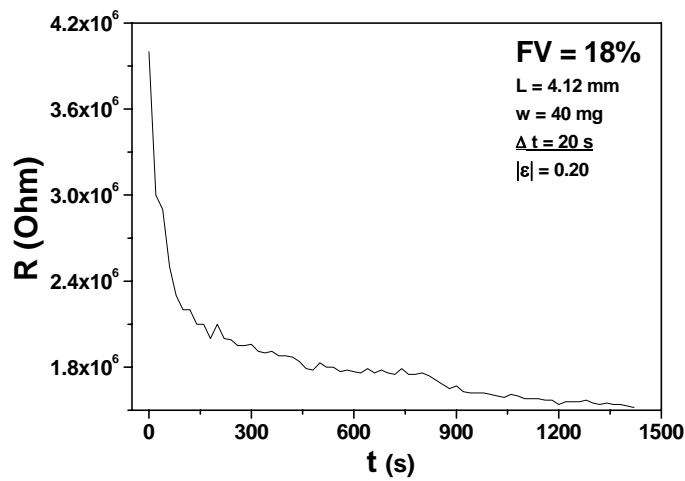
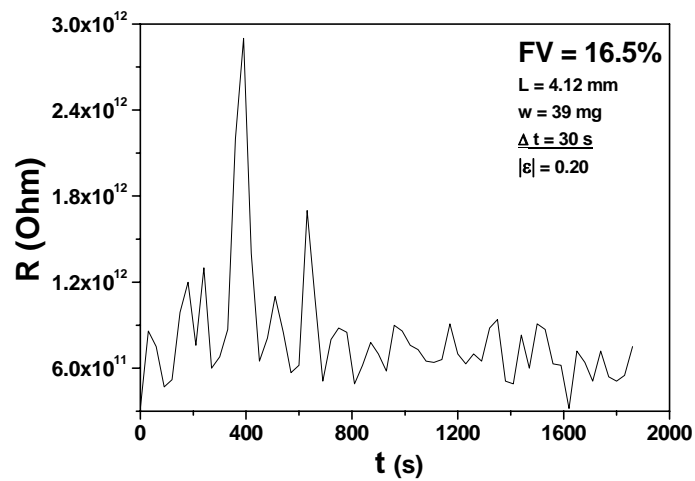


Figura 2.23: Andamento della resistenza al variare del tempo per campioni di composito del tipo (a) (identificati mediante lunghezza L e peso w) di determinata frazione volumetrica (FV). Per ciascun campione è applicata la stessa deformazione assiale relativa $|\varepsilon| = 0.2$; i valori di resistenza sono stati rilevati ad intervalli fissi Δt indicati su ciascun grafico.

2.7 MAGNETORESISTENZA IN MATERIALI ELASTORESISTIVI

Le interazioni combinate, elettriche e meccaniche, tra le particelle riempitive attraverso i loro contatti elettrici, e tra queste e la matrice siliconica, costituiscono dunque i principali responsabili delle proprietà di trasporto elettrico del materiale composito. La matrice polimerica, con le sue proprietà elastiche e meccaniche, influisce fortemente sulla conduttività elettrica e, più generalmente, sugli aspetti microstrutturali del composito. Anche la magnetoresistenza di tale classe di compositi è una proprietà “sensibile al contatto”: il suo valore dipende non soltanto dalla magnetoresistenza dei componenti individuali (magnetoresistenza intrinseca), ma anche dal modo in cui essi vengono in contatto. Le piccole particelle magnetiche disperse non possono abbandonare la matrice polimerica fortemente elastica, cosicché tutte le forze attive sulle particelle in presenza di un campo magnetico esterno sono trasmesse direttamente alle catene polimeriche, manifestandosi come locomozione o deformazione. Tali distorsioni di forma dovrebbero presentarsi istantaneamente o scomparire bruscamente quando il campo esterno è applicato o rimosso. Nei campioni sotto studio, posti nel dispositivo sperimentale per le misure resistive, tutto ciò dovrebbe tradursi in una variazione delle proprietà di trasporto elettrico indotte dalla risposta elastica alla polarizzazione magnetica.

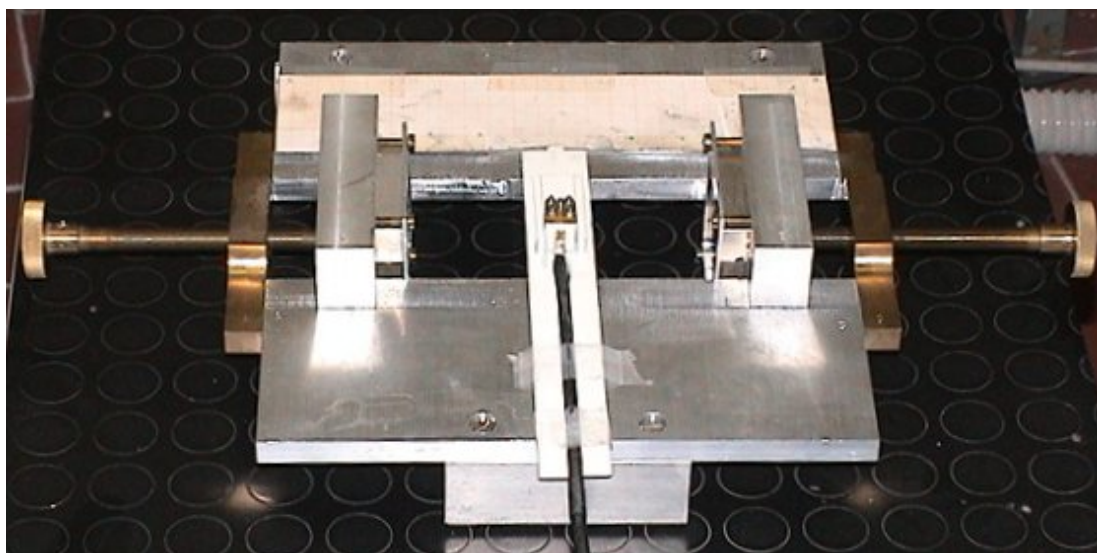


Figura 2.24: Apparato sperimentale impiegato per le misure magnetoresistive. Le viti laterali permettono di regolare con continuità la distanza di separazione tra i due magneti permanenti, simili ed allineati parallelamente.

Il dispositivo sperimentale già analizzato viene immerso al centro tra due magneti permanenti NdFeB per provvedere alle misure magnetoresistive a temperatura ambiente in presenza di un campo statico. A tal fine è stato impiegato un dispositivo all'uopo ideato e realizzato, tale da permettere di variare il campo applicato in base alla distanza di separazione, anch'essa opportunamente variabile, fissata tra i magneti parallelamente allineati (vedasi Fig. 2.24). Anche in questo caso, tra il posizionamento dei magneti e l'acquisizione della misura, sono intercorsi 60 s dal momento in cui si è provveduto all'elettrificazione del materiale sotto test. Se si considerano le dimensioni finite dei campioni e la non uniformità spaziale del campo stesso lungo l'asse che, dal centro dei due magneti, attraversa il campione sottoposto a misura, è possibile determinare un gradiente di campo magnetico che contribuisce alla deformazione del campione posto tra i due elettrodi, da cui una variazione nei valori di resistenza rilevati rispetto a quelli in assenza di campo esterno. In Fig. 2.25 sono riportati i valori della magnetoresistenza $\Delta R/R_0 = (R(B)-R_0)/R_0$, dove R_0 è la resistenza misurata per $B=0$, riscontrati su campioni delle due tipologie di compositi, alle varie frazioni volumetriche e per un medesimo prefissato valore del campo magnetico applicato. Le misure sono state acquisite fornendo inizialmente a tutti i campioni una piccola deformazione relativa compressiva $|\varepsilon| = 0.1$.

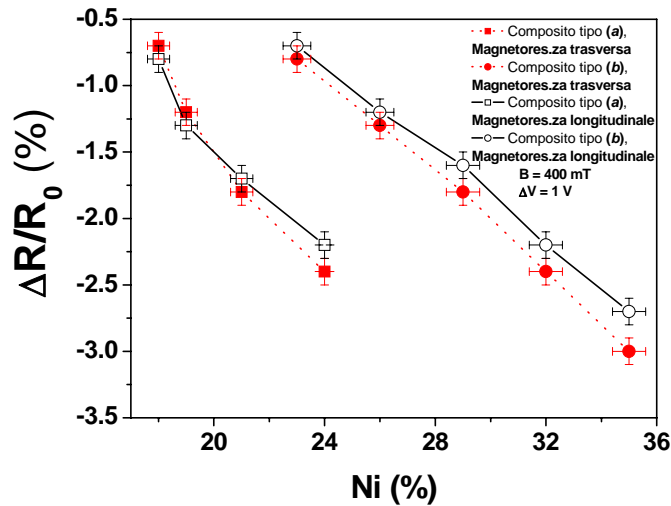


Figura 2.25: Magnetoresistenza trasversa e longitudinale al variare della frazione volumetrica di Ni nei due tipi di compositi.

Sebbene il valore della magnetoresistenza ottenuto è di scarsa rilevanza per fini applicativi, pur esso denota una dipendenza dalla concentrazione dei riempitori quasi lineare. Questo comportamento potrebbe essere immediatamente legabile all'incremento del numero dei cammini conduttivi, ma anche all'incremento degli stati d'impurezza presenti all'interfaccia tra elastomero e particelle. Le misure sono state eseguite, sui medesimi campioni, sia con la direzione della corrente i perpendicolare al campo applicato (magnetoresistenza trasversa), sia con la stessa orientata nella direzione parallela (magnetoresistenza longitudinale). I valori riscontrati risultano molto prossimi: la differenza relativa non è superiore a $0.3 \div 0.4\%$. Mentre per i semiconduttori ordinari la resistenza, in presenza di campo magnetico, tende ad incrementarsi come risultato delle variazioni delle traiettorie dei portatori di carica ed un conseguente aumento relativo del rate di collisioni, per i compositi in esame il debole effetto magnetoresistivo esibisce valori negativi del proprio coefficiente $\Delta R/R_0$. La magnetoresistenza negativa è caratteristica della conduzione attraverso stati localizzati in sistemi disordinati [13]. La Fig. 2.26 espone la resistenza relativa di un campione di composito di tipo (b) alla concentrazione di Ni del 35% - percentuale alla quale l'effetto magnetoresistivo si è mediamente rivelato con maggiore incidenza - misurata al variare del campo esterno applicato, sia nel caso di comune direzione della corrente e del campo magnetico, sia nel caso di direzioni tra di esse perpendicolari.

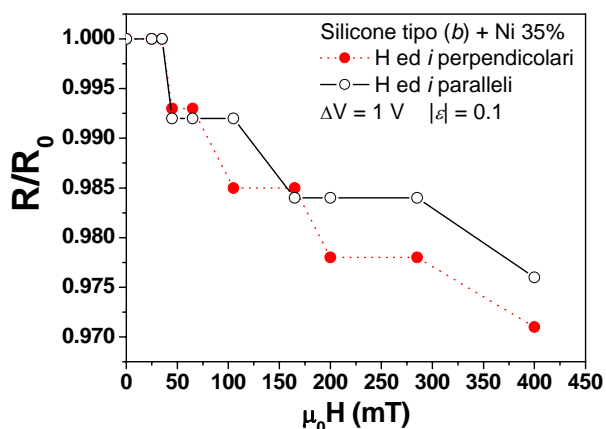


Figura 2.26: Resistenza relativa misurata al variare del campo magnetico esterno. Le misure sono state acquisite fornendo inizialmente al campione una piccola deformazione relativa compressiva $|\varepsilon| = 0.1$.

I risultati sperimentali sin qui ottenuti non appaiono favorevoli circa la possibilità di un utilizzo di tali materiali come sensori di campo magnetico, almeno nel range dei valori di basso campo, da 0 a 400 mT, che il dispositivo sperimentale in dotazione permette di applicare. I valori riscontrati sembrerebbero però accordarsi con l'ipotesi che siano le attese sollecitazioni interne di tipo elasto-magneto-resistivo a contribuire, in via prevalente, a determinare l'effetto magnetoresistivo riscontrato in questa classe di compositi. Per verificarne l'aderenza quantitativa è stata valutata la deformazione indotta sul campione dalla presenza delle disomogeneità spaziali del campo attraverso la relazione

$$|\varepsilon_x|^* = \frac{\bar{\sigma}_x}{Y} = \frac{\langle p \rangle / S}{Y} = \frac{M_x \cdot \tau}{S \cdot Y} \cdot \frac{\Delta B}{\Delta x}$$

dove Y costituisce il modulo di Young del materiale in esame, $\bar{\sigma}_x$ è lo stress medio lungo la direzione x del campo, $\langle p \rangle$ la pressione media esercitata dal gradiente di campo su tutta la superficie del composito di volume τ , M_x la magnetizzazione media di quest'ultimo, S la superficie del campione ortogonale alla direzione del campo, infine $\Delta B / \Delta x$ il gradiente medio del campo. La relazione è calcolata assumendo il materiale perfettamente elastico, il campo non uniforme nella sola direzione x - asse di congiunzione tra i centri dei due magneti -, completa assenza di forze d'attrito e aderenza tra le pareti interne del dispositivo di misura e le superfici del campione. $|\varepsilon_x|^*$ costituisce dunque una fonte di deformazione compressiva ulteriore agente sul campione in presenza di un campo magnetico non uniforme lungo la direzione x .

La Fig. 2.27 espone i risultati delle misure di resistenza relativa al variare della deformazione relativa assiale ottenuti per un campione del tipo (b) originariamente prodotto alla frazione volumetrica del 35%. L'andamento dei valori di resistenza relativa da esso desunti immediatamente a ridosso del valore $|\varepsilon| = 0.1$ sono esibiti in Fig. 2.28. Nel contempo, $|\varepsilon_x|^*$ è stato valutato - sulla base della precedente relazione, ponendo $M_x = 0.4 \times 10^6$ A/m e $Y = 10^6$ Pa, valori questi ottenuti da pregressi studi sperimentali, e valutando il gradiente di campo, in corrispondenza dell'intensità massima di campo applicabile dal dispositivo ($B = 400$ mT), attraverso misure sperimentali compiute mediante uso di una sonda Hall in aria - sia in presenza di magnetoresistenza longitudinale che trasversa (Fig. 2.29). La deformazione aggiuntiva $|\varepsilon_x|^*$ così ottenuta è stata quindi sommata alla deformazione assiale relativa inizialmente applicata al campione, pari a 0.1,

ed in corrispondenza sono stati desunti dal grafico di Fig. 2.28 i valori di resistenza relativa. È immediato riscontrare che questi ultimi non sono tali da ricondurre perfettamente ai valori magnetoresistivi ottenuti sperimentalmente ed esposti in Fig. 2.25 .

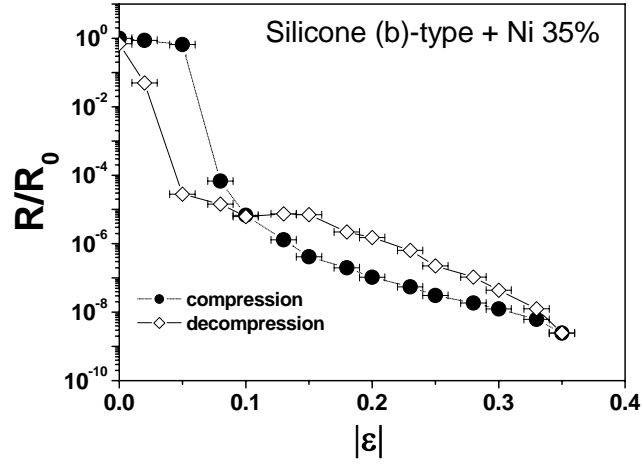


Figura 2.27: Resistenza relativa misurata in un ciclo di compressione+decompressione in un campione del tipo (b) di frazione volumetrica iniziale del 35%, $B=0$.

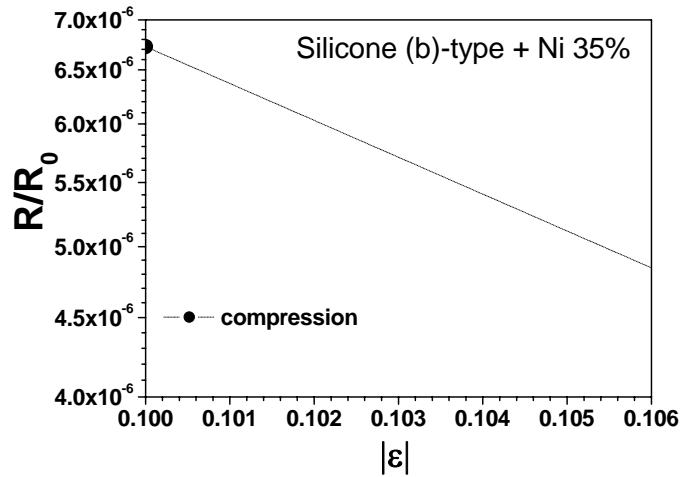


Figura 2.28: Valori di resistenza relativa desunti dal grafico di Fig. 2.27, focalizzati immediatamente a ridosso del valore $|\varepsilon| = 0.1$.

La discrasia dei valori potrebbe essere dovuta alla simultanea competizione di più fenomeni quali: il comportamento non perfettamente elastico del materiale, gli effetti di aging, l'attrito e le forze di aderenza tra la superficie dei campioni e le pareti del dispositivo sperimentale, il contributo alle proprietà di trasporto derivante dagli aspetti microscopici della struttura. L'ordine di grandezza della variazione della resistenza indotta dagli effetti magneto-elasto-resistivi risulta comunque pari a quello ottenuto dai risultati, confermando ulteriormente la sussistenza di una debole anisotropia tra le due configurazioni sperimentali. Il significato che può trarsi da quanto osservato è che questi effetti non possono essere ritenuti trascurabili. Per distinguere il contributo dovuto alla magnetoresistenza intrinseca (proprietà di trasporto) da quello dovuto al fenomeno elasto-magneto-resistivo (accoppiamento deformazione-magnetizzazione) sarebbe necessario ripetere le misure in completa assenza di ogni gradiente di campo. Sono quindi necessarie ulteriori indagini chiarificatrici tali da permettere anche di integrare ed evolvere le assunzioni semplificatrici del modello teorico sinora elaborato.

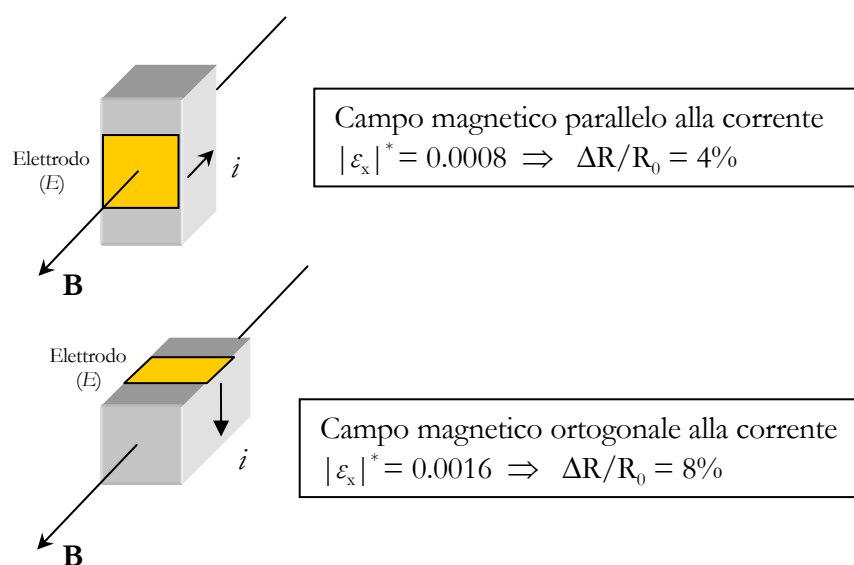


Figura 2.29: Valutazioni del valore di deformazione relativa assiale indotta dalla presenza del campo magnetico assiale non uniforme per il composito di tipo (b) alla frazione volumetrica del 35%. Sono ulteriormente indicati i valori dei coefficienti magnetoresistivi, longitudinale e trasverso, desunti dal grafico in Fig. 2.28 in corrispondenza dei valori $|\varepsilon| = 0.1 + |\varepsilon_x|^*$.

BIBLIOGRAFIA CAP. 2

- [1] J. Yamaki, O. Maeda, Y. Katayama, Electrical conductivity of conductive filler-polymer composites, *Rev. Electr. Commun. Lab.*, 26 (1978) 616.
- [2] J. Kost, M. Narkis, A. Foux, Effects of axial stretching on the resistivity of carbon black filled silicone rubber, *Polym. Eng. Sci.*, 23 (1983) 567.
- [3] F. Carmona, R. Canet, P. Delhaes, Piezoresistivity of heterogeneous solids, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) 2550.
- [4] D. T. Beruto, M. Capurro, G. Marro, Piezoresistance behavior of silicone-graphite in the proximity of the electric percolation threshold, *Sensors and Actuators A*, 117 (2005) 301.
- [5] A. Celzard, E. McRae, J. F. Marêché, G. Furdin, B. Sundqvist, Conduction mechanisms in some graphite-polymer composites: effects of temperature and hydrostatic pressure, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 1410.
- [6] L. Flandin, A. Hiltner, E. Baer, Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene-octene elastomer, *Polymer*, 42 (2001) 827.
- [7] J. Wu, D. S. McLachlan, Percolation exponents and thresholds obtained from the nearly ideal continuum percolation system graphite-boron nitride, *Phys. Rev. B*, 56 (1997) 1236.
- [8] T. J. Fiske, H. S. Gokturk, D. M. Kalyon, Percolation in magnetic composites, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 5551.
- [9] Y. Ramadin, M. Ahmad, A. Zihlif, R. Al-Haddad, M. Makadsi, G. Ragosta, E. Martuscelli, Determination of the type of charge carriers in carbon fiber/polymer composite, *Polym. Test.*, 17 (1998) 35.
- [10] A. Quivy, R. Deltour, A. G. M. Jansen, P. Wyder, Transport phenomena in polymer-graphite composite materials, *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 1026.
- [11] P. Mandal, A. Neumann, A. G. M. Jansen, P. Wyder, Temperature and magnetic-field dependence of the resistivity of carbon-black polymer composites, *Phys. Rev. B*, 55 (1997) 452.

- [12] L. Lanotte, G. Ausanio, V. Iannotti, G. Pepe, G. Carotenuto, L. Nicolais, Low temperature magneto-conductivity properties of micro-sized Ag/HD-PE metal/polymers, *Eur. Phys. J. B*, 21 (2001) 485.
- [13] A. T. Ponomarenko, V. G. Shevchenko, C. Klason, A. I. Pristupa, Magnetic-field-sensitive polymer composite materials, *Smart Mater. Struct.*, 3 (1994) 409.
- [14] J. Matutes-Aquino, D. Rios-Jara, O. Ayala-Valenzuela, P. Sifuentes Gallardo, L. F. Ramos De Valle, O. S. Rodriguez Fernandez, Composition dependence of the magnetic properties of bonded magnets of strontium hexaferrite-polyvinyl chloride, *Polymer Composites*, 21 (2000) 734.
- [15] R. P. Kusy, Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 5301.
- [16] J. Gurland, An estimate of contact and continuity of dispersions in opaque samples, *Trans. Metall. Soc., AIME*, 236 (1966) 642.
- [17] R. P. Kusy, D. T. Turner, Polymers-Electrical resistivity of polymer insulations, *Nature Physical Science*, 229 (1971) 58.
- [18] A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Springer (2003).
- [19] V. E. Gul, Formation of electrically conductive structures in a polymeric material under the action of a magnetic field, *Soviet Plastics*, 4 (1966) 51.
- [20] E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, E. V. Lebedev, Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black, *Compos. Interf.*, 4 (1997) 169.
- [21] S. K. Bhattacharya, S. Basu, S. K. De, Effect of size, shape and oxide content of metal particles on the formation of segregated networks in PVC/copper composites, *Composites*, 9 (1978) 177.
- [22] H. Shirakawa, S. Ikeda, Infrared Spectra of Poly(acetylene), *Polym. J.*, 2 (1971) 231.
- [23] G. Pacchioni (a cura di) - *Nuovi Materiali. (Quaderni de Le Scienze)* (2000).
- [24] G. W. Milton, *The Theory of Composites*, Cambridge University Press (2002).

- [25] R. Landauer in: *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, Garland and Tanner eds., AIP Conf. Proc., 40 (1978).
- [26] K. Z. Markov: Elementary Micromechanics of Heterogeneous Media in *Heterogeneous Media: Micromechanics Modelling Methods and Simulation*, Birkhäuser Verlag (2000).
- [27] S. D. Poisson - *Mémoire sur la théorie du magnétisme*, Mém. de l'Acad. Roy. de France, V (1824) 247.
- [28] S. D. Poisson - *Second Mémoire sur la théorie du magnétisme*, Mém. de l'Acad. Roy. de France, V (1824) 488.
- [29] M. Faraday, *Experimental researches on electricity*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, II Ser. (1838).
- [30] O. F. Mossotti, *Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricità alla superficie di più corpi elettrici disseminati in esso* - Mem. Mat. Fis. della Soc. Ital. di Sci. in Modena, 24 (1850) 49.
- [31] R. Clausius - *Die mechanische Behandlung der Elektrizität* - Vieweg, Braunschweig (1879).
- [32] H. A. Lorentz - *The Theory of Electrons* - B. U. Teubner, Leipzig (1909).
- [33] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 1891 – Dover (1954).
- [34] D. A. G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, Ann. Phys., 24 (1935) 636.
- [35] H. S. Göktürk, T. J. Fiske, D. M. Kalyon, Effects of particle shape and size distributions on the electrical and magnetic properties of nickel/polyethylene composites, J. Appl. Polym. Sci., 50 (1993) 1891.
- [36] H. S. Göktürk, T. J. Fiske, D. M. Kalyon, Electric and magnetic properties of a thermoplastic elastomer incorporated with ferromagnetic powders, IEEE Trans. Magn., 29 (1993) 4170.
- [37] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory*, Addison-Wesley (1980).
- [38] C. A. Rogers, The packing of equal spheres, Proc. London Math., 8 (1958) 609.

- [39] T. C. Hales, The sphere packing problem, J. Comput. Appl. Math, 44 (1992) 41.
- [40] N. J. A. Sloane, Kepler's conjecture confirmed, Nature, 395 (1998) 435.
- [41] A. Bezdek, W. Kuperberg in: *Applied Geometry and Discrete Mathematics: The Victor Klee Festschrift*, Gritzmann and Sturmfels eds., pp. 71-80 (1991).
- [42] H. M. Jaeger, S. R. Nagel, Physics of granular states, Science, 255 (1992) 1524.
- [43] S. Hales, *Vegetables Statics*, Innys and Woodward (1727).
- [44] P. G. deGennes, P. Lafore, J. P. Millot, Amas accidentels dans les solutions solides désordonnées, J. Phys. Chem. Solids, 11 (1959) 105.
- [45] J. P. Fitzpatrick, R. B. Malt, F. Spaepen, Percolation theory and the conductivity of random close packed mixtures of hard spheres, Phys. Lett., A47 (1974) 207.
- [46] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solid*, Wiley (1983).
- [47] I. Balberg, N. Binenbaum, Scher and Zallen criterion: applicability to composite systems, Phys. Rev. B, 35 (1987) 8749.
- [48] H. Scher, R. Zallen, Critical density in percolation processes, J. Chem. Phys., 53 (1970) 3759.
- [49] I. Webman, J. Jortner, M. H. Cohen, Numerical simulation of continuous percolation conductivity, Phys. Rev. B, 14 (1976) 4737.
- [50] S. Kirkpatrick, Percolation and conduction, Rev. of Modern Phys., 45 (1973) 574.
- [51] D. M. Bigg in: *Metal-Filled Polymers: Properties and Applications*, S. K. Bhattacharya (Ed.) (1986).
- [52] F. Bueche, Electrical resistivity of conducting particles in an insulating matrix, J. Appl. Phys., 43 (1972) 4837.
- [53] F. Bueche, Electrical properties of carbon black in an SBR [styrene-butadiene rubber]-wax matrix, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 11 (1973) 1319.
- [54] Keithley - *Low Level Measurements Handbook*, sesta edizione (2004).

- [55] A. Malliaris, D. T. Turner, Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 614.
- [56] R. Strümpfer, J. Glatz-Reichenbach, Conducting polymer composites, *J. Electroceramics* 3:4 (1999) 329-346.
- [57] M. H. Ali, A. Abo-Hashem, Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black-polymer composites; 2: non-crystallisable chloroprene rubber mixed with HAF carbon black, *J. Mat. Proc. Technology*, 68 (1997) 163.
- [58] P. Canet, C. Laurent, J. Akinnifesi, B. Despax, Dielectric properties of gold-containing plasma-polymerized thin films, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 2423.
- [59] V. I. Roldughin, V. V. Vysotskii, Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity, *Progress in Organic Coatings*, 39 (2000) 81.
- [60] A. Rose, Space-charge-limited currents in solids, *Phys. Rev.*, 97 (1955) 1538.
- [61] C. A. Neugebauer, M. B. Webb, Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films, *J. Appl. Phys. (Philos. Mag. Suppl.)*, 33 (1962) 74.
- [62] N. F. Mott, Electrons in disordered structures, *Adv. Phys. (Philos. Mag. Suppl.)*, 16 (1967) 49.
- [63] D. S. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, 2^o ed. – Taylor & Francis (1994).
- [64] Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, I. Balberg, Critical behaviour of the electrical transport properties in a tunneling-percolation system, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 12196.
- [65] C. Pierre, R. Deltour, J. A. Perenboom, P. J. Van Bentum, Electrical-conduction mechanisms in polymer – copper-particle composite; temperature and high-magnetic-field dependence of the conductivity, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 3380.
- [66] S. M. Aharoni, Electrical resistivity of a composite of conducting particles in an insulating matrix, *J. Appl. Phys.*, 43 (1972) 2463.
- [67] K. Fuchs, The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 34 (1938) 100.
- [68] E. Sondheimer, The mean free path of electrons in metals, *Adv. Phys.*, 1 (1952) 1.

- [69] C. Kittel, *Introduzione alla Fisica dello Stato Solido*, 3° ed. – Bollati Boringhieri (2001).
- [70] R. Holm, *Electric Contacts Handbook*, 3° ed. – Springer-Verlag (1958).
- [71] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders (1976), cap. 15.
- [72] A. Zupancic, R. Lapasin, M. Zumer, Rheological characterisation of shear thickening TiO₂ suspensions in low molecular polymer solution, *Prog. Org. Coat.*, 30 (1997) 67.

Capitolo 3

NANOCOMPOSITI MAGNETORESISTIVI

Dopo una panoramica sui materiali nanostrutturati, e più propriamente quelli magnetici, in questo capitolo vengono brevemente descritte alcune delle tecniche di produzione di film più tradizionali, sputtering ed ablazione, per poi approfondire nel dettaglio l'innovativa modalità di deposizione facente uso di impulsi laser al femtosecondo. Vengono quindi descritte le peculiari proprietà riscontrate nei film bicomponenti prodotti con tale tecnica, con particolare focus sugli aspetti connessi al magnetotrasporto. Il capitolo è quindi concluso con una breve comparazione con le proprietà magnetiche e magnetoresistive osservabili in film prodotti con il convenzionale metodo di plasma sputtering, anche al fine di individuare quegli elementi e parametri utili ad ottimizzare il nuovo processo produttivo laser impiegato e le proprietà magnetiche (*squareness* dei cicli d'isteresi) e di magnetotrasporto (effetto GMR) di cui i film prodotti con tale tecnica sono dotati.

3.1 NOTE INTRODUTTIVE

Sono definiti nanostrutturati quei materiali artificiali costituiti da elementi strutturali – particelle, cluster, cristalliti o molecole – aventi almeno una delle proprie dimensioni nel range di lunghezze da 1 a 100 nm [1]. Essi devono essere prodotti tramite processi non casuali, tali per cui esista un controllo sufficientemente completo sulle strutture ottenute. Il verificarsi di entrambe le condizioni citate consente l'ingresso nel dominio della nanoscienza. È consuetudine ricondurre i primordi delle scienze nanotecnologiche ai contenuti di una famosa conferenza [2] del geniale fisico americano Richard Feynman, datata 29 dicembre 1959, dal titolo “*There is plenty of room at the bottom*”, in cui per la prima volta venivano descritte le potenzialità legate alla manipolazione controllata del mondo atomico. Nuove proprietà, interazioni e processi insorgono allorché si valichi il territorio di studio di solidi “infinitamente” estesi per penetrare nel regno di oggetti costituiti da un numero finito di atomi, oggetti che costituiscono i “mattoni” con cui erigere gli “edifici” rappresentati dal progettato materiale nanostrutturato innovativo. Variando le dimensioni di questi blocchi da costruzione e, contemporaneamente, controllandone le mutue interazioni, è possibile indurre nel nuovo materiale le proprietà fondamentali richieste. Una sostanziale differenza è presente tra l'assemblaggio atomo per atomo (sulla scala quindi delle frazioni di nanometro) al fine di formare solidi tradizionali e l'assemblaggio di

unità, composte da qualche decina sino a qualche centinaio di migliaia di atomi, con cui realizzare oggetti nanostrutturati in cui le unità fondamentali mantengono la loro individualità. Gli atomi costituenti un solido perdono la loro identità per cooperare e così determinare le proprietà fisico-chimiche macroscopiche del solido stesso, le cui dimensioni non ne influenzano le proprietà. Le dimensioni di un oggetto cominciano invece ad essere rilevanti al fine di caratterizzarne le proprietà allorché ci si avvicina alla scala di qualche decina di nanometri, laddove gli effetti quantistici cominciano a non essere più trascurabili e le lunghezze di scala caratteristiche di taluni fenomeni fisici (vedasi Fig. 3.1) – come ad esempio il libero cammino medio elettronico, nel caso delle proprietà di trasporto, la lunghezza di coerenza, per quanto concerne la superconduttività, e la lunghezza di scambio, inerente alle proprietà magnetiche - divengono comparabili con la dimensione delle unità nanometriche strutturali. Al contrario, non tutte le proprietà chimico-fisiche di un oggetto nanometrico evolvono verso quelle di un solido con lo stesso andamento e con la stessa rapidità all'aumentare delle dimensioni dell'aggregato. Le innumerevoli caratteristiche peculiari della materia alla scala nanometrica sono essenzialmente in relazione al suo rapporto superficie-volume, cioè il rapporto tra il numero di atomi sulla superficie rispetto al totale degli atomi costituenti l'oggetto nanometrico. Il legame chimico che coinvolge gli atomi di superficie in un solido ha infatti natura diversa, per questioni di simmetria, rispetto a quello che interessa gli atomi più interni: di norma, i primi sono infatti molto più reattivi.

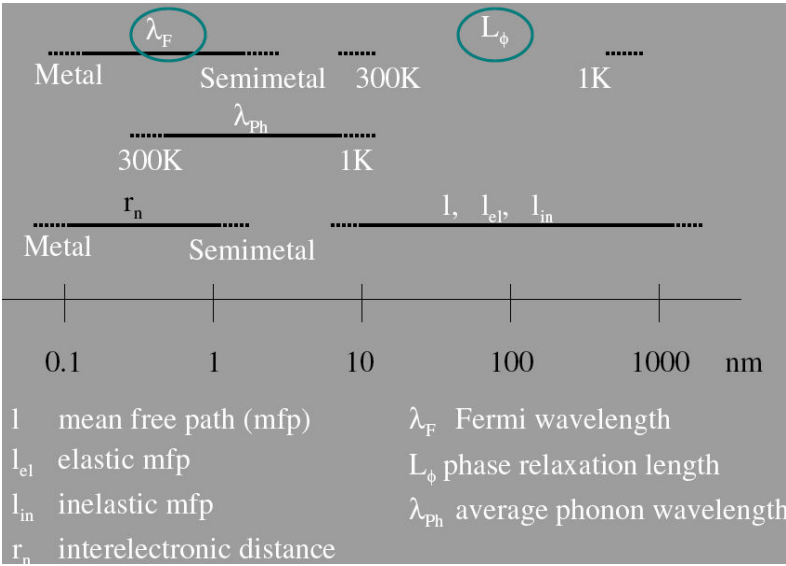


Figura 3.1: Schema delle scale dimensionali di lunghezze caratteristiche associate ad alcuni fenomeni fisici.

L'approccio nanotecnologico alla sintesi di materiali e dispositivi segue sostanzialmente due strategie: dall'alto verso il basso (*top-down*) oppure dal basso verso l'alto (*bottom-up*). Nel primo caso si parte da una quantità macroscopica di materiale per giungere, mediante rimozioni successive, alle dimensioni desiderate: approccio questo riconducibile agli ambiti dell'industria microelettronica e che vede nella fotolitografia il suo più classico esempio. Nel secondo caso si realizzano componenti nanoscopici a partire da singoli atomi o molecole, assemblando poi questi componenti in unità più grandi e complesse, come usualmente accade nei sistemi biologici: la produzione di nanoparticelle per sintesi chimica costituisce in tal senso un esempio prototipale. Fra tutte le nanostrutture, particolare interesse rivestono oggi quei materiali assemblati con nanoparticelle. Generalmente sono ottenuti sottoforma di film sottili, depositando piccoli aggregati atomici, anziché singoli atomi. Laddove le condizioni di deposizione sono tali per cui l'aggregato precursore non subisce frammentazione, mantenendo quindi la propria unitarietà, allora il film sottile che si ottiene può possedere caratteristiche fisico-chimiche diverse rispetto a un film sottile del medesimo materiale, ma assemblato da atomi. In questo modo le proprietà della singola nanoparticella, sostanzialmente diverse rispetto a quelle del solido macroscopico corrispondente, sono riversate in una nanostruttura con possibili potenzialità applicative. Tra questi materiali nanostrutturati assemblati con nanoparticelle sono senz'altro da annoverare i nanocompositi: sistemi complessi costituiti da due o più fasi distinte di cui almeno una nanometrica. Un tipico esempio risulta costituito da una matrice di supporto polimerica caricata con nanoparticelle.

3.2 MATERIALI MAGNETICI NANOSTRUTTURATI

Il magnetismo dello stato solido è in larga misura già di per sé un fenomeno definito alla lunghezza di scala nanometrica: molti fenomeni fisici, che determinano nei materiali proprietà magnetiche sperimentalmente osservabili, sono infatti attivi su range nano- e micro-dimensionali. Risulta pertanto immediato considerare materiali magnetici nanostrutturati, ove le unità strutturali individuali sono appunto costituite da elementi magnetici. Questi materiali hanno aperto fondamentali campi di sviluppo tecnologico in settori disparati: mezzi nanostrutturati per registrazione magnetica ad alta densità, spin elettronica, quantum computing, sensori magnetici, sistemi granulari, soltanto per citarne alcuni. La natura stessa, attraverso i batteri magnetotattici (*magnetotacticum bavaricum*) come scoperto nel 1975 [3], offre un esempio dell'utile impiego di tali nanostrutture. Questi

organismi vivono nell'acqua e in fondali fangosi, prosperando solo ad una particolare profondità alla quale ritrovano un idoneo livello di ossigeno. Uno o più flagelli per la propulsione consente loro di spostarsi e di far sempre ritorno al livello altimetrico



appropriato, laddove da esso se ne allontanino.

Per distinguere l'alto dal basso, la natura li ha forniti, al proprio interno, di strutture magnetiche intracellulari nella forma di catene costituite da cristalli magnetici (Fig. 3.2),

ciascuno con diametro compreso fra 35 e 120

nm, a costituire una perfetta bussola in miniatura che permette loro di seguire le linee del campo magnetico terrestre ed in particolare la sua inclinazione (il campo magnetico terrestre infatti non solo punta verso nord, ma anche in giù nell'emisfero settentrionale e in su in quello meridionale). L'impiego di questi nanocristalli multipli di magnetite (Fe_3O_4) o greigite (Fe_3S_4), minerali fortemente magnetici, non è casuale: ciascuno di essi possiede le dimensioni idonee per configurarsi come singolo dominio magnetico con anisotropia uniaassiale, permettendo al batterio di sfruttare al meglio tutto il ferro disponibile. Se la singola particella fosse più grande, essa rimarrebbe magnetizzata più a lungo e formerebbe spontaneamente domini magnetici multipli, tali da determinarne una magnetizzazione totale con intensità molto piccola. Avrebbe quindi scarsa efficienza nell'essere adibita come ago di una bussola. La stessa strategia viene attualmente impiegata nella progettazione dei materiali per gli hard disk, nei quali l'informazione è stipata in film magnetici (attualmente prodotti impiegando tipicamente leghe di cobalto, cromo e platino) costituiti da piccoli grani cristallini di circa $5\div 8$ nm, ognuno dei quali costituisce effettivamente un nanomagnete di singolo dominio. L'informazione è quindi costituita dal singolo bit nel film, ottenuto allineando in un'unica direzione tutti i grani vicini presenti in una locazione costituita da $100\div 1000$ di essi. Si noti, infine, che oggi sono noti un largo gruppo eterogeneo di questi procarioti in cui sono attivi tali processi di biomineralizzazione di magnetite (Fig. 3.3), in forme e configurazioni strutturali diversificate (Fig. 3.4) [4].

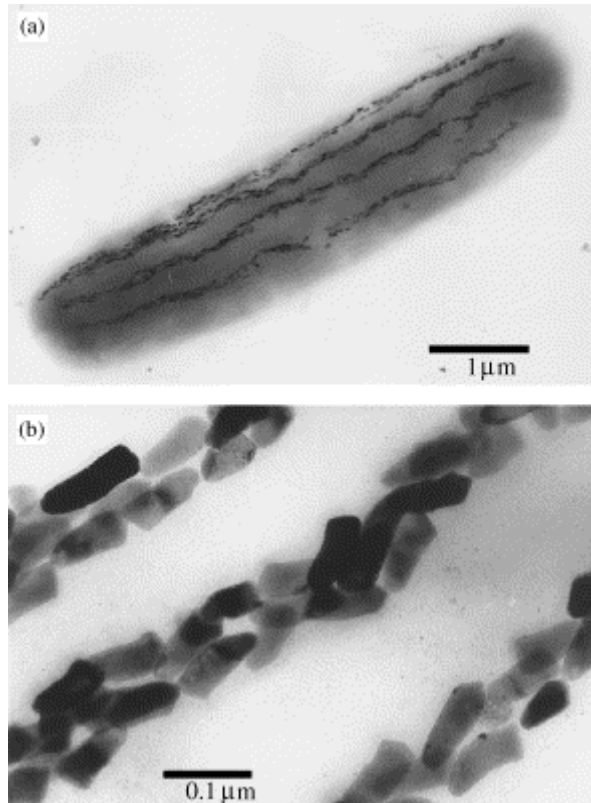


Figura 3.2: Immagini (tratte da [5]) di *Magnetobacterium bavaricum*. (a) una cella può contenere da 3 a 5 catene di particelle magnetiche; (b) struttura interna delle catene.

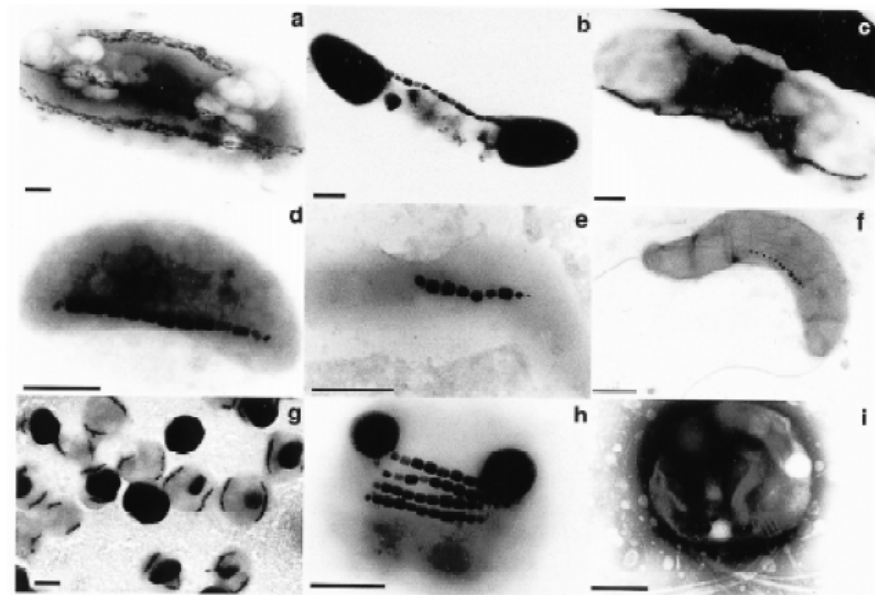


Figura 3.3: Microfotografie elettroniche di varie tipologie di batteri magnetotattici [4].

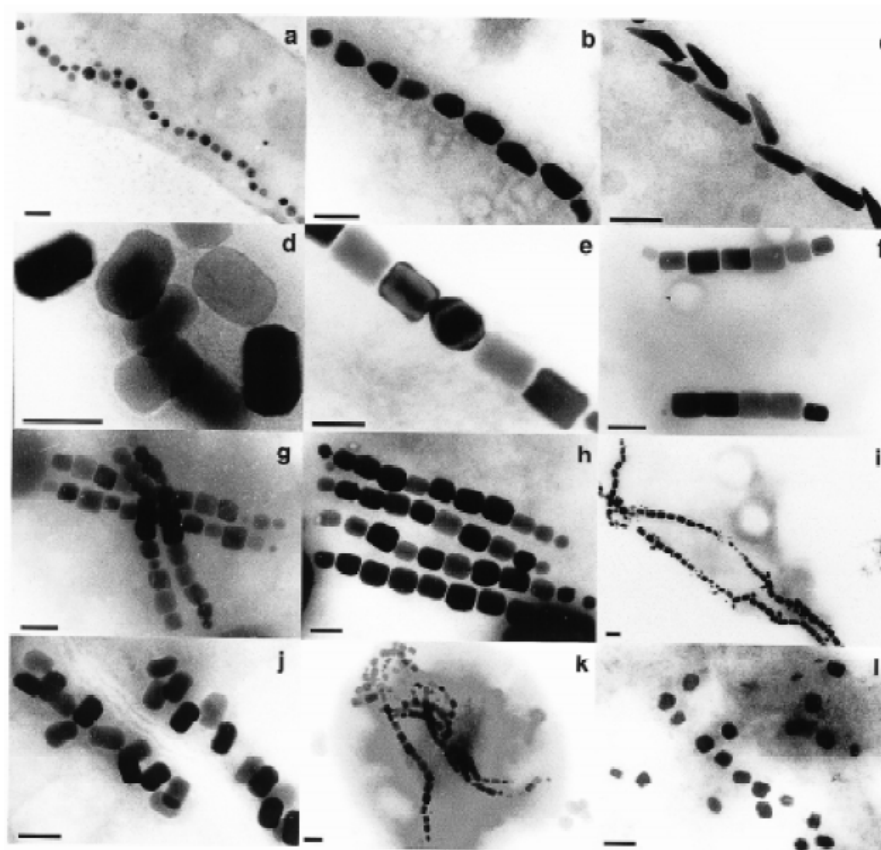


Figura 3.4: Microfotografie elettroniche che illustrano la varietà di morfologie cristalline e organizzazioni intracellulari di particelle magnetiche in una larga varietà di batteri magnetotattici [4].

3.2.1 MORFOLOGIE E GEOMETRIE IN MATERIALI MAGNETICI NANOSTRUTTURATI

La correlazione tra la nanostruttura e le sue proprietà magnetiche suggerisce una immediata classificazione morfologica (un cui possibile schema risulta in Fig. 3.5) dei materiali magnetici nanostrutturati, ottenuta enfatizzando i meccanismi fisici responsabili del comportamento magnetico esibito [6]. Sistemi costituiti da particelle nanometriche isolate non interagenti sono senz'altro da porre ad un'estremità di tale schema (tipo A): le loro proprietà magnetiche derivano strettamente dalla ridotta dimensionalità delle componenti. A questa medesima classe appartengono anche i cosiddetti ferrofluidi – stabili sospensioni colloidali di piccole particelle magnetiche ($3\div 15$ nm) omogeneamente disperse in un liquido –, in cui lunghe molecole surfattanti circondano le particelle magnetiche, determinandone la separazione e l'indebolimento delle reciproche interazioni. All'altro estremo (tipo D) sono da collocarsi materiali in cui una frazione significativa del

volume del campione risulta costituita da confini di grano ed interfacce, ed in cui le proprietà magnetiche sono dominate dalle interazioni, la cui scala di lunghezza può coinvolgere molteplici unità strutturali. Questi materiali sono generalmente bifasici, costituiti da piccoli cristalliti dispersi in una matrice non cristallina, ma cristalliti e matrice possono anche essere costituiti dal medesimo materiale. Tra i due estremi dello schema è possibile collocare nanoparticelle dotate di morfologia *core-shell* (tipo B) - in cui la presenza del guscio più esterno, spesso formato attraverso processi ossidativi e che può anch'esso possedere proprietà magnetiche, può contribuire a prevenire interazioni particella-particella - oppure materiali nanocompositi (tipo C), in cui sono combinate due fasi chimicamente dissimili. Nei nanocompositi, generalmente costituiti da piccole particelle magnetiche immerse in una matrice che può essere o meno magnetoattiva, le interazioni magnetiche sono determinate principalmente dalla frazione volumetrica delle nanoparticelle disperse e dal carattere della matrice.

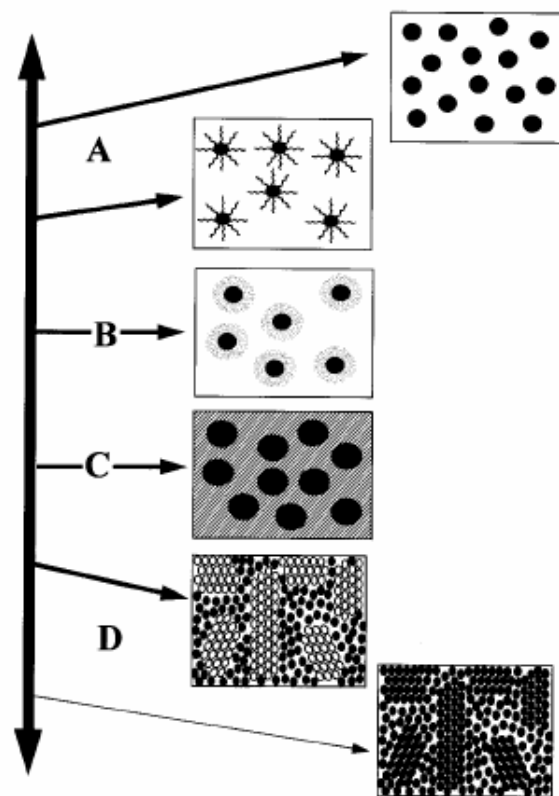


Figura 3.5: Rappresentazione schematica delle differenti tipologie di nanostrutture magnetiche. Tipo A = particelle non interagenti e ferrofluidi; tipo B = sistemi di nanoparticelle con morfologia *core-shell*; tipo C = nanocompositi costituiti da nanoparticelle magnetiche immerse in una matrice chimicamente dissimile; tipo D = materiali costituiti da nanocristalliti dispersi in una matrice non cristallina, oppure in una matrice avente stessa natura.

La transizione dalla nanoscala al comportamento macroscopico dipenderà non soltanto dalla geometria della struttura ma anche dalle proprietà magnetiche *intrinseche* o *estrinseche* in considerazione. Le proprietà intrinseche, come la magnetizzazione spontanea e la costante di anisotropia uniaassiale, sono determinate su scale di lunghezza di alcune distanze interatomiche, avvicinandosi al loro valore bulk già per lunghezze inferiori al nanometro. Le proprietà estrinseche, come la rimanenza e la coercitività, sono invece legate all'isteresi magnetica e sono fortemente dipendenti dalla struttura su una scala di lunghezze microscopica o mesoscopica, quest'ultima utilizzata talvolta a definire le dimensioni tra i 10 nm ed un micron.

Le nanostrutture magnetiche sono caratterizzate da un'ampia diversità di geometrie, sinteticamente schematizzate in Fig. 3.6, che vanno dalle singole particelle o clusters, eventualmente elongate per essere impiegate al meglio nella registrazione magnetica, ai film sottili e multistrato, ai punti quantistici, agli antidots, ossia crateri prodotti in un film in alternativa alle isole puntuali, ai nanofili, tipicamente formati da strutture colonnari esagonali con distanze variabili tra un centro e l'altro dell'ordine di 50 nm, fino a giungere ai nanocompositi.

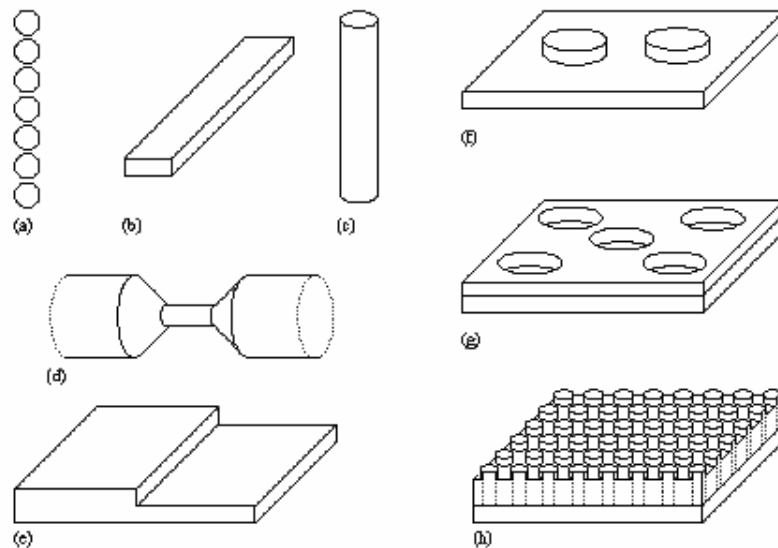


Figura 3.6: Geometrie tipiche di nanostrutture: (a) catena di nanoparticelle allineate; (b) nanofilo a striscia; (c) nanofilo cilindrico; (d) nanogiunzione; (e) superfici a gradino ravvicinate; (f) nanodots; (g) antidots; (h) mezzo particolato. (Illustrazione tratta da [7]).

Film granulari costituiti da nanoparticelle magnetiche e non magnetiche, riconducibili a nanostrutture del già citato tipo D, sono assurti negli ultimi anni a grande interesse scientifico per le nuove proprietà fisiche legate alla commistione tra proprietà magnetiche e di trasporto elettrico che ne hanno determinato una molteplicità d'impieghi tecnologici. I materiali granulari sono ben noti nel campo della metallurgia, al fine di incrementare, in leghe costituite da elementi immiscibili, la durezza e, più in generale, le proprietà meccaniche. Sino ad anni recenti, la dimensione dei grani impiegati era però riconducibile alla scala micrometrica: l'aspetto innovativo degli attuali film granulari è appunto costituito dal passaggio alla nanoscala, che ha permesso l'ottimizzazione di proprietà elettriche e magnetiche, oltre quelle meccaniche. Inizialmente realizzati come piccoli granuli magnetici immersi in un mezzo immiscibile [8], a sua volta metallico (Ag, Au, Cu, ecc.) oppure isolante (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO), tali nanostrutture sono fortemente influenzate dalle condizioni di processo e dai parametri di deposizione. La loro produzione ha visto, negli anni, l'impiego di una larga varietà di metodi di deposizione, tra i quali lo *sputtering* si è sinora dimostrato senz'altro quello più versatile.

3.3 SPUTTERING

Lo sputtering appartiene a quella categoria di tecniche di preparazione di film sottili e multistrato note come tecniche di deposizione al vapore fisico (PVD – physical vapour deposition). Essa permette un controllo sugli spessori dei singoli strati sino a frazioni di nanometro e consente, attraverso le sue molteplici varianti, la deposizione di metalli ed isolanti, oltre a materiali, come i ceramici, dotati di alto valore di temperatura di fusione. Con materiali scarsamente dotati di mutua solubilità, la tecnica di cosputtering permette la dispersione di particelle magnetiche in una matrice. Mentre le più classiche deposizioni per evaporazione sono effettuate in alto vuoto (sino a 10^{-6} Torr), in quanto il libero cammino medio delle particelle componenti il flusso evaporato è limitato a causa della bassa energia di cui esse sono dotate, lo sputtering è invece generalmente realizzato a pressioni nell'ordine dei mTorr. DC sputtering è la metodica d'impiego più semplice, utile per depositare esclusivamente materiali conduttivi. Il target, costituito dal materiale da depositare, è collegato ad un alimentatore DC, mentre il substrato è posto frontalmente, collegato a massa (soluzione più frequente) oppure alimentato da una corrente di bias, e può a sua volta essere raffreddato o riscaldato ad una specifica temperatura. Dopo aver inserito il gas di sputtering - generalmente argon – nella camera di deposizione ove in

precedenza si era creato il vuoto, si applica al target una differenza di potenziale negativa in modo da generare un plasma, connotato da una marcata luminescenza. Gli ioni positivi del plasma bombardano la superficie del target, estraendone principalmente atomi neutri, i quali condensano quindi sul substrato. Allorché è applicata la differenza di potenziale al target, inizialmente solo una piccola corrente è indotta a scorrere nel sistema, a causa del numero limitato di portatori di carica. All'aumentare della differenza di potenziale si creano però sempre più portatori, ciò dovuto in parte agli elettroni secondari emessi dal target, in parte al processo di ionizzazione dovuto all'impatto degli elettroni contro gli atomi di argon. Come risultato, la corrente aumenta e si crea una scarica nel gas presente nella camera di deposizione. Tale processo raggiunge uno stato stazionario quando il numero di elettroni e di ioni prodotti è il medesimo, così che il processo di creazione del plasma possa autosostenersi. A questo punto, la scarica diviene chiaramente visibile come un bagliore nei pressi del target: si è allora indotto un cosiddetto regime di sputtering. Tipicamente, al target è applicata una differenza di potenziale di qualche centinaia di Volt. È possibile creare una scarica che si auto-sostiene solo quando tale differenza di potenziale è sufficientemente alta da accelerare gli ioni così che il loro impatto con il target produca elettroni secondari; inoltre, ogni elettrone secondario deve produrre ioni a sufficienza così da creare ulteriori elettroni secondari alla superficie del target. La ionizzazione e, quindi, il rate di sputtering, possono entrambi essere aumentati incrementando la differenza di potenziale. Altro modo per aumentare la corrente, cioè il rate di sputtering, fissato un dato valore del potenziale, è incrementare la pressione del gas di argon, in modo da avere la possibilità di ionizzare più atomi: è necessario però che la pressione non incrementi eccessivamente, dato che, in caso contrario, potrebbe verificarsi una diminuzione del rate dovuto al rallentamento degli ioni che collidono anelasticamente con gli atomi non ionizzati. Valori di pressione tipici dei processi di sputtering sono nell'ordine delle decine o centinaia di mTorr. Un 'ulteriore parametro che va attentamente considerato è la separazione fra gli elettrodi. Una separazione ottimale garantisce spazio sufficiente affinché gli elettroni secondari possano collidere con gli atomi di argon e ionizzarli prima di raggiungere l'anodo. Se però lo spazio risulta eccessivo, gli ioni prodotti dalle collisioni possono perdere gran parte della loro energia e giungere al catodo con energia insufficiente a generare ulteriori elettroni secondari. In genere, la separazione fra gli elettrodi è di qualche centimetro. Le tre variabili sinora descritte (differenza di potenziale, pressione del gas e distanza fra gli elettrodi) sono collegate fra di loro secondo la legge di Paschen:

$$V_B = \frac{APd}{\ln(Pd) + B} \quad (3.1)$$

dove V_B è la differenza di potenziale, P è la pressione, d è la distanza fra gli elettrodi e A e B sono delle costanti.

Nel caso di materiali isolanti il metodo DC non può essere impiegato, dato che il target sarebbe rapidamente caricato positivamente e gli ioni positivi del plasma verrebbero respinti. In questo caso, una tensione a radio-frequenza, generalmente a 13.56 MHz, è applicata al target, nella variante definita RF sputtering. All'aumentare della frequenza del segnale AC applicato, s'impone di considerare la differente mobilità degli elettroni rispetto a quella degli ioni. Fino a frequenze di 50kHz la differenza non è sostanziale e la scarica si presenta come nel caso DC, ad eccezione del fatto che, a causa del cambiamento di polarità in ogni ciclo, si determina lo sputtering sia del target che del substrato. Al di sopra di 50kHz, invece, le oscillazioni degli elettroni sono tali da causare sufficiente ionizzazione del gas in modo da sostenere la scarica anche in assenza di elettroni secondari. Inoltre, la differenza di potenziale RF può essere accoppiata attraverso un qualsiasi tipo di impedenza, rimuovendo così la restrizione per cui l'elettrodo (il target) debba essere costituito da materiale conduttore. La differenza di mobilità fra elettroni e ioni porta alla formazione di un bias negativo sul target. Come citato, una tipica frequenza di sputtering adoperata è 13.56 MHz, frequenza dedicata, dalla Federal Communication Commission, agli usi industriali, scientifici e medici. A tale frequenza, gli ioni sono relativamente immobili. Perciò, se il target è accoppiato al generatore di potenza tramite un condensatore in serie, all'applicazione di un segnale RF gli elettroni sono spinti verso il target durante la prima metà del ciclo. La seconda metà del ciclo non può generare un simile flusso di corrente in direzione opposta a causa della differenza di mobilità dei portatori di carica: il target acquista dunque una carica negativa. Ciò accade su entrambi gli elettrodi. Perciò, affinché sia solo il target ad essere sputterato, esso deve essere costituito da materiale isolante. Inoltre, la sua area superficiale deve essere inferiore a quella dell'anodo, in modo che la maggior parte della caduta di potenziale avvenga al target. Generalmente, quest'ultima condizione è soddisfatta facilmente dal momento che non solo il substrato, ma anche tutto il resto del sistema (con la sua massa) e l'intera camera di deposizione servono come elettrodi effettivi. Il rapporto fra il potenziale relativo all'elettrodo accoppiato tramite una capacità (V_c) e il potenziale relativo a quello accoppiato

direttamente (V_d) è dato da: $V_c/V_d=(A_d/A_c)^x$, dove A_c e A_d sono le aree dei rispettivi elettrodi. L'esponente x dipende dal set up sperimentale ed è generalmente compreso fra 1.5 e 4. Dal momento che x è tipicamente maggiore di 1.5, un grande valore di A_d concretamente aumenta il potenziale V_c , determinando una diminuzione del bombardamento ionico degli oggetti a massa. Tipicamente, una scarica RF può essere generata e sostenuta a pressioni più basse, 1-15 mTorr, rispetto a quelle necessarie a sostenere una scarica in DC. Ciò accade per due motivi: in primo luogo, gli elettroni che oscillano ad alta frequenza determinano un maggior numero di collisioni con il gas di sputtering, quindi una ionizzazione più efficiente; in secondo luogo, gli elettroni secondari non sono persi. In una scarica DC, infatti, molti elettroni secondari sono dispersi all'anodo prima che possano aver contribuito alla ionizzazione del gas di sputtering con la loro energia. In una scarica RF, invece, dal momento che entrambi gli elettrodi sono ad un potenziale effettivo negativo rispetto al plasma, gli elettroni sono essenzialmente riflessi avanti e indietro fra gli elettrodi fino a quando non hanno utilizzato gran parte della loro energia per la ionizzazione. L'impiego di un campo magnetico in un sistema di sputtering consente di rendere più efficiente l'uso degli elettroni, così che essi possano produrre più ionizzazioni. In un sistema di sputtering convenzionale, infatti, si verifica una perdita di elettroni per ricombinazione alle pareti della camera di deposizione. Per minimizzare questa perdita si può utilizzare un campo magnetico: in sistemi *magnetron* gli elettroni sono intrappolati nelle vicinanze della superficie del target, così da aumentare l'effetto di ionizzazione. In questo modo, sono eliminate le perdite relative agli elettroni che vanno verso l'anodo o si ricombinano alle pareti della camera. Infatti, le linee di campo dei magneti permanenti posti sul retro del target agiscono in modo da canalizzare le cariche elettriche e concentrare il plasma in prossimità del target, con il risultato di incrementare il rate di sputtering.

Tra le tecniche PVD grande eco ha trovato l'ablazione laser pulsata, mediante la quale sono state anche sintetizzate nell'ultimo ventennio nuove particelle come fullereni (*buckyballs*) e nanotubi [9,10] e che, opportunamente innovata, è stata impiegata nella produzione dei film nanogranulari oggetto di questo studio. Anche se entrambe le tecniche sono riconducibili a quella classe di metodi di deposizione di non equilibrio, va subito rimarcato che lo sputtering, a differenza dell'ablazione laser, è sempre un processo atomistico.

3.4 ABLAZIONE LASER PULSATA

I laser, intesi come sorgenti di “pura” energia nella forma di fotoni coerenti e monocromatici, assumono un ruolo estremamente significativo nella scienza dei materiali, sia come componente passivo per il monitoraggio di processi, sia come strumento attivo attraverso l’interazione della loro energia radiante con il materiale da processare. L’evoluzione della tecnologia laser ha condotto allo sviluppo di innumerevoli applicazioni (Fig. 3.7). In questi ultimi anni, un piccolo ramo in questa fronda di applicazioni ha assunto ad un ruolo sempre più rilevante tra le tecniche di crescita di film sottili: la deposizione laser pulsata (PLD – pulsed laser deposition).

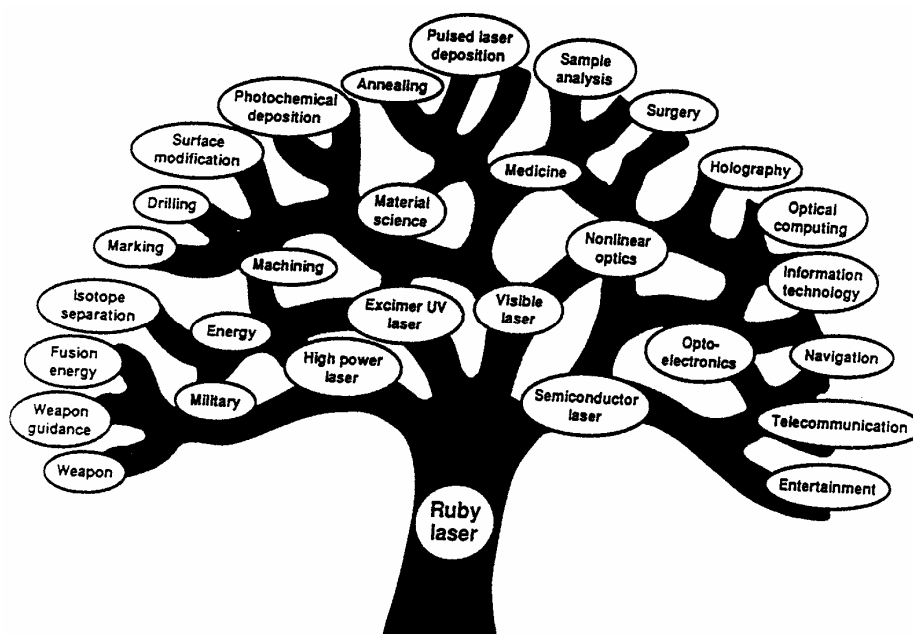


Figura 3.7: Evoluzione della tecnologia laser e delle sue applicazioni.
(Illustrazione tratta da [11]).

La rimozione di materiale dalla superficie di un solido a seguito di irradiazione da parte di un laser di alta potenza è usualmente definita ablazione laser: si parla di PLD quando l’eviezione di quantità macroscopiche di materiale avviene mediante l’uso di brevi ($\sim 10^{-13} \div 10^{-8}$ s), intensi ($\sim 10^9 \div 10^{14}$ Wcm⁻²) impulsi laser. Oltre allo stringente vantaggio economico - sistemi PLD possono produrre film con qualità comparabile a quanto ottenuto da sistemi di crescita epitassiale da fascio molecolare (MBE – molecular beam epitaxy) ma con costi dieci volte inferiori -, tra i grandi vantaggi che tale tecnica può annoverare vi è la flessibilità, legata al fatto che la sorgente di energia che crea la “piuma”

(*plume*, mistura di specie energetiche costituite da atomi, molecole, elettroni, ioni, particolati solidi e globuli fusi) di materiale ablato è indipendente dal sistema di deposizione. Tale disaccoppiamento consente di eliminare le costrizioni che altre tecniche di deposizione impongono a causa dell'uso di sorgenti di evaporazione interne all'ambiente dove la deposizione avviene, come ad esempio nel caso dello sputtering o della MBE, i cui tassi medi di deposizione sono anche molto meno elevati rispetto al processo di ablazione laser (circa 10 \AA/s con la PLD rispetto a 3 \AA/s della tecnica MBE). In Fig. 3.8 è mostrato il diagramma schematico di un apparato PLD: all'interno della camera da vuoto in cui si realizza l'ablazione può essere immesso del gas ad opportuna pressione, per migliorare la qualità dei film prodotti o per correggerne la stechiometria. Nel primo caso viene impiegato un gas inerte, utilizzato per rallentare le specie troppo veloci che possono danneggiare il film. Nel secondo caso, vengono utilizzati gas reattivi che, combinandosi chimicamente con le specie ablate, incrementano la percentuale di taluni composti che si desidera ritrovare nel film. Naturalmente, la deposizione può avvenire anche nel vuoto.

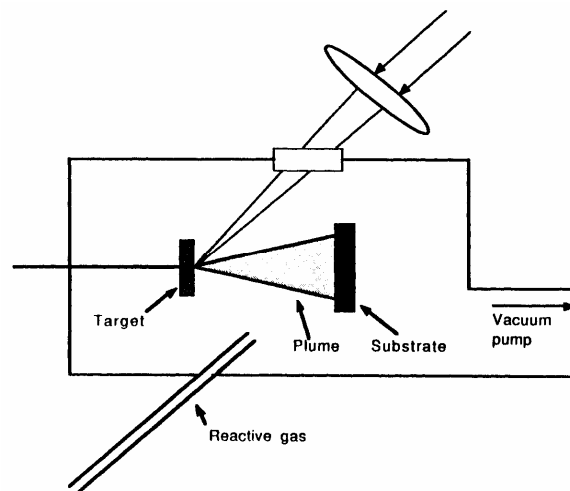


Figura 3.8: Diagramma schematico di un apparato per PLD.

La natura dei fenomeni indotti dalla radiazione laser in solidi trasparenti (isolanti o dielettrici) e assorbenti (metalli e semiconduttori) è determinata, per la gran parte, dall'accoppiamento dei parametri del laser - durata dell'impulso τ_L , lunghezza d'onda λ_L ed energia incidente per unità di superficie, indicata come fluenza F , oltre che dall'eventuale presenza in camera di un gas e dalla sua pressione – con le proprietà ottiche, meccaniche e termiche del materiale. L'interazione laser-bersaglio è un processo estremamente

complesso che coinvolge una serie di meccanismi fisici, molti dei quali correlati tra loro. A tutt'oggi, non esiste un modello che descriva il processo nella sua interezza. Quando la radiazione laser è assorbita dalla superficie solida, l'energia elettromagnetica è convertita dapprima in eccitazione elettronica - dando vita ad un gas di elettroni e/o coppie elettrone-lacuna a temperatura T_e , il quale riscalda gli ioni inizialmente più freddi (a temperatura T_i) sino a raggiungere un comune equilibrio dopo un tempo di termalizzazione $\tau_E \approx 10^{-12} \div 10^{-11}$ s - e successivamente in energia termica, chimica ed anche meccanica. Se il bersaglio è un dielettrico, l'impulso laser di forte intensità dà origine ad un campo elettromagnetico all'interno del materiale, provocandone la rottura (electrical breakdown) e creando un plasma di atomi, molecole, elettroni, ioni e clusters (microparticolati). Nel caso di bersaglio metallico, la radiazione laser viene assorbita dagli elettroni liberi e poi trasferita al reticolo, provocando il riscaldamento della regione interessata (dello spessore di pochi micron) fino all'evaporazione di un sottile strato del materiale, se l'energia dell'impulso è sufficientemente elevata. Se $\tau_L \gg \tau_E$, l'equilibrio tra elettroni e fononi si stabilisce ad una temperatura $T_e \approx T_i$ attraverso processi coinvolgenti stati termodinamici di quasi-equilibrio. L'uso di impulsi laser ultracorti ($\tau_L \leq 10^{-12}$ s), come sarà descritto nel prossimo paragrafo, lascia invece il materiale in uno stato fortemente di non-equilibrio a seguito della deposizione dell'energia ottica ($T_e \gg T_i$) [12]. Nella "piuma", le specie energetiche sono dotate di un libero cammino medio collisionale estremamente breve, così da determinare una rapida espansione della stessa con modalità tali da costituire un getto dalle caratteristiche di flusso idrodinamico. Il processo di vaporizzazione provocato da un laser è infatti differente dall'analogo fenomeno provocato da una sorgente di calore convenzionale, a parità di energia termica depositata sul bersaglio. La radiazione laser provoca un elevato innalzamento della temperatura in volumi molto piccoli (delle dimensioni dello spot laser sul bersaglio per pochi micron di profondità) e questo ha conseguenze sia sulla composizione che sulla distribuzione angolare del materiale evaporato. Il plasma generato tramite PLD espande prevalentemente in direzione ortogonale al campione, assumendo una caratteristica forma ellissoidale, la piuma anzidetta, con profilo spaziale non omogeneo (del tipo $\cos^n(\theta)$ con $n > 1$, dove θ è l'angolo formato con la normale alla superficie del campione solido), come mostrato in Fig. 3.9. Una deposizione di buona qualità richiede naturalmente un'uscita laser uniforme ed omogenea, soprattutto quando si lavora con target multicomponenti, con lunghezze d'onda tra i 200 e i 400 nm e alte densità di energia (anche maggiori di 1 J/cm^2).

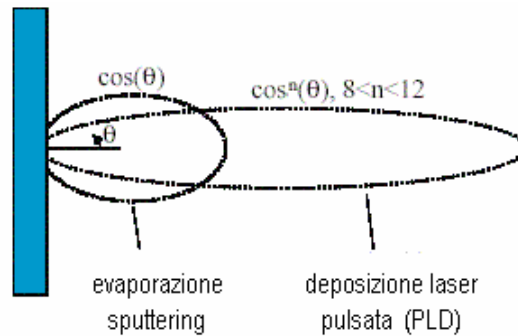


Figura 3.9: Confronto tra i profili spaziali relativi alla tecnica dello sputtering, dell'evaporazione e della PLD.

Tra le caratteristiche architettoniche che i sistemi PLD devono possedere, la camera di deposizione, generalmente costruita in acciaio inossidabile, costituisce una delle componenti cruciali. In Fig. 3.10 osserviamo che, oltre alle porte standard presenti in qualsiasi camera da vuoto (come ad esempio porte per il pompaggio di gas e per rilevatori di pressione, o semplici finestre d'osservazione), quelle dedicate alla PLD necessitano di ulteriori porte per i target, i substrati ed il fascio laser. Un opportuno compromesso dimensiona le distanze in gioco: per molte applicazioni, la distanza target-substrato – parametro legato principalmente all'allargamento angolare della piuma che ne muta forma e dispersione - sarà $3\div 15$ cm, mentre tra l'asse normale al target ed il fascio laser sono raccomandati angoli di 45° [11].

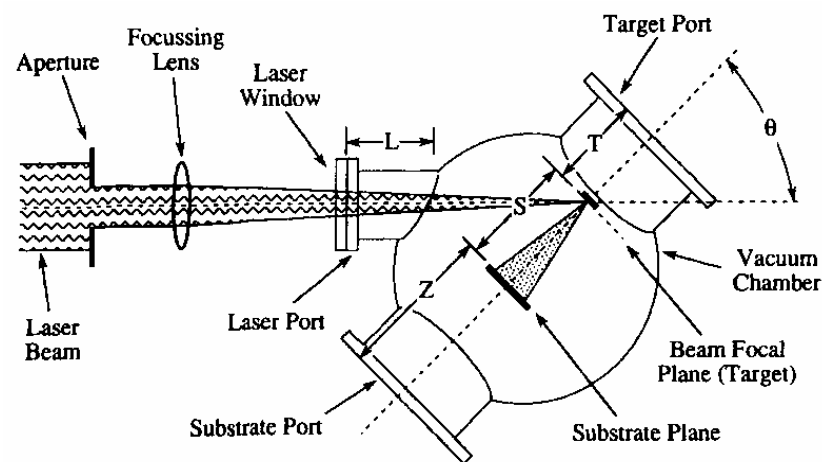


Figura 3.10: Schema di una camera per PLD con l'indicazione dei parametri più importanti da considerare per una sua idonea progettazione. (T=distanza tra la flangia della porta del target ed il piano focale del fascio; Z=distanza tra la flangia della porta del substrato ed il piano del substrato; S=distanza target-substrato; L=lunghezza della porta del laser; θ =angolo tra la normale al target ed il fascio laser).

La produzione di film sottili risulta ottimizzata dall'uso di target di alta densità ed omogeneità: affinché quest'ultimi siano erosi uniformemente - così da evitare fenomeni di craterizzazione ed escludere dipendenze della composizione della nuvola di materiale ablato dalle eventuali irregolarità del campione - la pratica migliore è di ruotarli durante la deposizione. Al fine di realizzare strutture multistrato, è generalmente adoperato un carosello (Fig. 3.11) su cui possono essere alloggiati più target, all'uopo selezionabili. Varie tipologie di materiali possono trovare impiego in qualità di substrati, come ad esempio mica, silicio o vetro Corning. È talvolta richiesto un loro riscaldamento a temperatura prefissata al fine di produrre una migliore adesione o epitassia: in tal caso il sistema PLD deve essere fornito di un'apposito holder, come in Fig. 3.12. Infatti, la “velocità di cristallizzazione” del film è precipuamente legata alla perdita di calore del condensato attraverso il substrato. Tale perdita di calore dipende, a sua volta, dalla temperatura a cui è mantenuto il substrato. Più alto è il tasso di raffreddamento, più bassa sarà la velocità di cristallizzazione, ciò comportando una distanza media di diffusione molto breve. Quando un successivo getto di materiale raggiunge il substrato, il nuovo innalzamento della temperatura provoca la rievaporazione degli elementi non legati più volatili. Se invece la temperatura del substrato è tale da consentire la completa cristallizzazione delle specie depositate, il successivo flusso di vapore non porta all'evaporazione delle specie più volatili, ormai inglobate nella struttura del cristallo. Questo consente di ottenere un film più omogeneo, rilassato (senza tensioni interne) e con una più corretta stechiometria.



Figura 3.11: Carosello rotativo della Neocera Inc. dotato di sei target su flangia da 8".



Figura 3.12: Holder della Neocera Inc. da 2" termoregolabile, innestato su flangia e dotato di shutter integrale.

3.5 DEPOSIZIONE LASER PULSATA AL FEMTOSECONDO

Nel 1991, la scoperta che laser continui a stato solido Ti:zaffiro - aventi come mezzo attivo una barretta di zaffiro con impurezze di titanio - potevano essere usati per produrre

impulsi ai femtosecondi in fase ha rivoluzionato la tecnica degli impulsi ultracorti [13]. In questi laser, il meccanismo dell'agganciamento di fase tra modi diversi avviene automaticamente, fondandosi sulla variazione dell'indice di rifrazione della barretta, funzionante alternativamente da lente divergente o convergente, modulando così l'intensità della radiazione all'interno della cavità laser e permettendo all'interferenza, costruttiva o distruttiva, di far aumentare il campo radiativo in certi intervalli di tempo e di farlo decrementare in altri. I laser pulsati Ti:zaffiro hanno impulsi accordabili in frequenza dal rosso al vicino infrarosso, con una durata che può giungere anche a valori dell'ordine di 50 fs, consentendo dunque efficacemente di condurre studi innovativi come, ad esempio, quelli nel campo della velocità e dei meccanismi delle reazioni chimiche (femtochimica). Laser pulsati trovano oggi impiego anche nella produzione di nanoparticelle e film costituiti da aggregati nanoparticellari [14-15], con modalità che richiamano la tipologia generativa denominata *top-down*. Rispetto a tecniche tradizionali come la scarica ad arco e la deposizione elettrochimica, essi permettono di realizzare materiali dotati di stechiometria complessa e di ottenere nanoparticelle con strette distribuzioni dimensionali. Tempi di deposizione superiori a 1000 s determinano la formazione di film omogenei, mentre tempi di irradiazione del target molto più brevi (meno di qualche decina di secondi) permettono la raccolta di sole particelle isolate. Una efficiente generazione di nanoparticelle avviene quando l'intensità del laser è nel range 10^{12} - 10^{13} W/cm², in accordo a quanto predetto da modelli idrodinamici inerenti l'eiezione di materiale nel vuoto e da simulazioni di dinamica molecolare [16,17]. Generalmente, la PLD viene eseguita in ambiente gassoso, con lo svantaggio di richiedere specifiche ottimizzazioni della pressione del gas e di introdurre ulteriori complicazioni derivanti dall'interazione tra la "piuma" di materiale ablato in espansione e l'ambiente gassoso. Quando la PLD è svolta invece nel vuoto, non vi sono virtualmente collisioni tra le specie energetiche espulse prima che esse raggiungano il substrato. L'uso recente di impulsi laser al femtosecondo, in sostituzione dei più convenzionali impulsi al nanosecondo, per l'irradiazione di target solidi nel vuoto ha apportato sostanziali miglioramenti alla sintesi di nanoparticelle [18,19]. Innumerevoli studi teorici hanno confermato che la rapida espansione ed il conseguente raffreddamento di materia solida sottoposta all'irraggiamento con impulsi laser al fs può condurre alla generazione di nanoparticelle attraverso l'azione simultanea di vari meccanismi di decomposizione, ciascuno correlato al diverso stato di temperatura cui gli strati del materiale costituente il target, localizzati a differenti profondità, sono sottoposti [20]. Mentre gli strati superficiali sono direttamente

decomposti in fase gassosa, generando una veloce componente atomica, il materiale localizzato più profondamente nel target è sottoposto ad un processo di esplosione di fase: la transizione da liquido sovrariscaldato ad una fase liquido-gas costituisce il meccanismo primario per la formazione di nanoparticelle osservato nel plume ablato. Contrariamente a quanto accade con impulsi più lunghi, quelli al femtosecondo non interagiscono con il materiale espulso dal target, evitando in tal modo complicate interazioni secondarie tra il laser ed il materiale eiettato; inoltre, tali impulsi ultracorti (u) riscaldano un solido a temperature e pressioni più alte di quanto non faccia un laser ad impulsi più lunghi di flukenza comparabile. L'energia è infatti trasportata ancor prima che la conduzione termica nel solido possa significativamente propagarsi, cosicché l'assorbimento si presenta alla densità dello stato quasi solido del target (riscaldamento isocoro). Allorché un impulso laser ultracorto è assorbito dal target, la sua energia è propagata al sottosistema elettronico entro uno strato superficiale generalmente dell'ordine di poche decine di nm (*skin depth*). Tale energia è quindi trasferita dagli elettroni al reticolo su scale dei tempi di alcuni picosecondi, durante i quali la regione riscaldata può raggiungere alte temperature accompagnate da forti pressioni entro il materiale. Successivamente si sviluppa un'espansione quasi adiabatica nel vuoto del materiale riscaldata, con un decremento della densità e della temperatura: evoluzione fortemente legata al livello d'intensità della radiazione laser. In metalli e semiconduttori, con intensità del laser nel range di 10^{12} - 10^{13} W/cm², al di sotto dell'energia di soglia necessaria per il breakdown dielettrico e la formazione di plasma, il raffreddamento adiabatico spinge il sistema in una regione metastabile del diagramma delle fasi: ne risulta la produzione di una certa frazione di nanoparticelle attraverso processi di decomposizione di fase. Per intensità del laser maggiori ($\geq 10^{14}$ W/cm²), il sistema non riesce mai a raggiungere la regione metastabile del diagramma delle fasi, per cui ne risulta un plume quasi totalmente atomizzato. Attraverso tecniche di fotografia veloce ICCD (intensified charge-coupled device camera) della "piuma" di ablazione è stato possibile accertare la presenza di componenti caratterizzate da diverse dinamiche di espansione [21]: una componente veloce formata da atomi e ioni del materiale target, caratterizzata da una velocità di espansione del centro di massa lungo la direzione normale alla superficie del target di $\approx 10^6$ cms⁻¹, ed una componente lenta costituita appunto da nanoparticelle con velocità tipiche di $\approx 10^4$ cms⁻¹. Le Fig. 3.13 e 3.14 mostrano immagini ICCD, nel piano x-z, dell'emissione del plume da un target di silicio e di nichel, rispettivamente, riprese operando nella modalità di rilevazione time-gated, per tempi successivi, brevi (<500 ns) e lunghi (>1 μ s). Il grafico dell'intensità vs. la distanza z,

ottenuto integrando l'emissione lungo l'asse x , è stato riportato accanto, così da facilitare l'identificazione delle varie componenti del plume. Risulta evidente la presenza di più popolazioni caratterizzate da dinamiche di espansione dotate di differenti scale temporali, con una configurazione del plume abbastanza simmetrica rispetto alla normale alla superficie del target.

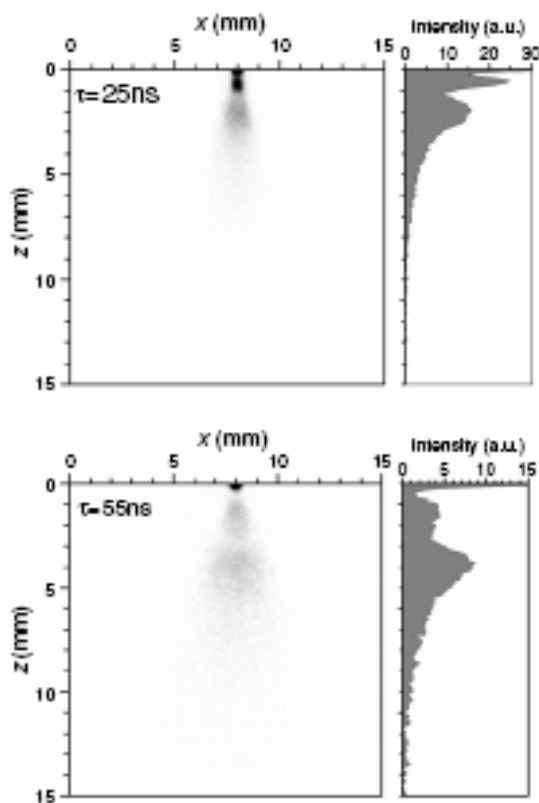


Figura 3.13: Immagini ICCD dell'espansione del plume di silicio a differenti ritardi temporali τ . Il laser impiegato utilizzava impulsi di 0.25 ps alla lunghezza d'onda di 527 nm con una fluena di 0.75 Jcm^{-2} . $z=0\text{ mm}$ definisce il punto frontale di adiacenza sul target. Le immagini sono tratte da [21].

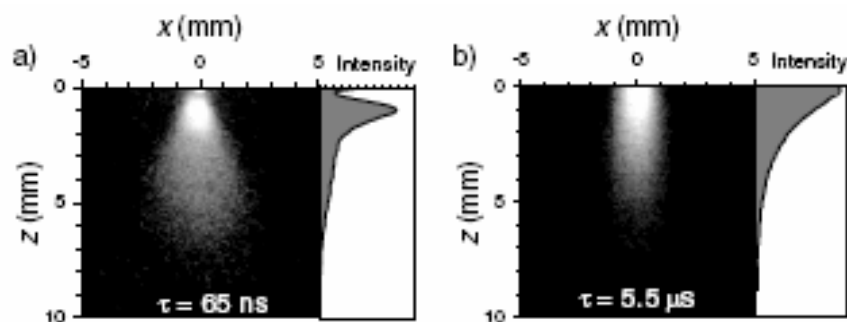


Figura 3.14: Immagini ICCD dell'espansione del plume di nichel per due differenti ritardi temporali τ : a) breve – emissione dalla componente atomica; b) lungo – emissione dalla componente nanoparticellare. Il laser impiegato utilizzava impulsi di 0.25 ps alla lunghezza d'onda di 527 nm con una fluenza di $\approx 0.8 \text{ Jcm}^{-2}$. Le immagini sono tratte da [22].

Accoppiare un opportuno monocromatore alla camera ICCD consente l'analisi degli spettri di emissione (Fig. 3.15). Questa analisi ha confermato che la componente veloce è dominata da linee d'emissione tipiche delle specie atomiche presenti nel materiale costituente il target, mentre la componente più lenta denota un tipico spettro d'emissione allargato, continuo e destrutturato, caratteristico dell'emissione radiativa di piccole particelle di dimensione nanometrica. Tale conformazione del plume è stata riscontrata in ablazioni eseguite impiegando laser con impulsi laser ultracorti nel range 100 fs – 1 ps, e con intensità oltre la soglia di ablazione, su una larga varietà di materiali costituenti il target, per cui è possibile senz'altro affermare essere caratteristica dell'irradiazione di tutti i metalli, oltre che di altri materiali significativi, come appunto il silicio. Gli studi condotti da diversi gruppi di ricerca [23,24] sembrano infine supportare l'idea che tali caratteristiche siano proprie del processo uPLD, indipendentemente dalla natura specifica del materiale costituente il target. La formazione di nanoparticelle non si presenta dunque attraverso processi di condensazione nel vapore atomico diluito formatosi durante l'espansione nel vuoto, ma bensì attraverso il rilassamento dello stato estremo del materiale creato dall'intenso impulso laser ultracorto.

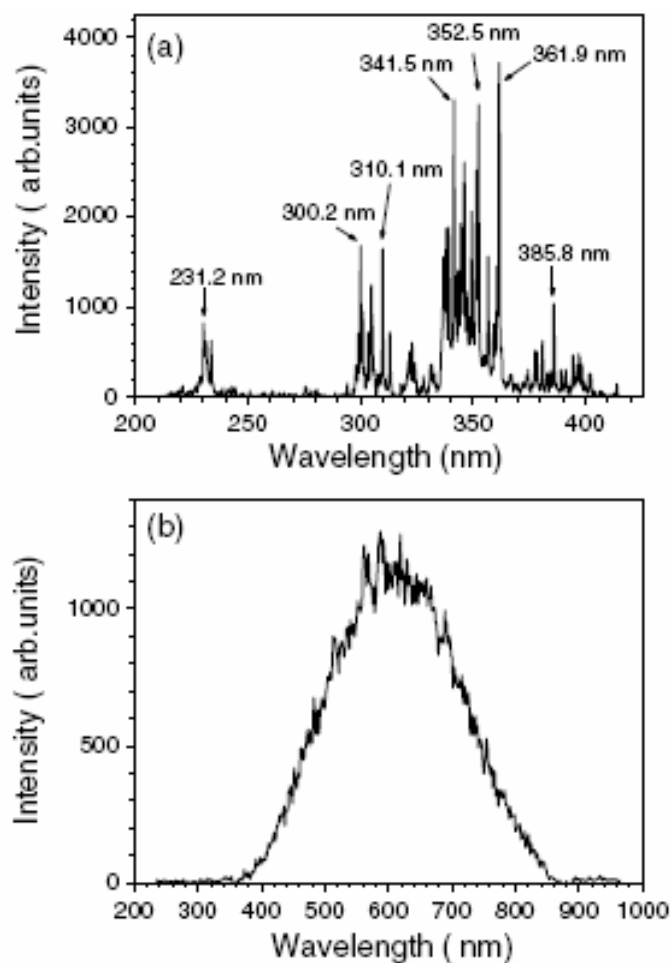


Figura 3.15: Tipici spettri di emissione della componente del plume (a) atomica e (b) nanoparticellare. In (a) sono indicate le linee di emissione del Ni più intense. I grafici sono tratti da [22].

3.6 PRODUZIONE FILM SOTTILI NANOGRANULARI Ni-Si

La produzione di film sottili nanoparticellari è avvenuta impiegando un sistema dotato di laser Nd:Glass (Twinkle Light Conversion) capace di emettere impulsi di ≈ 250 fs alla frequenza di seconda armonica di 527 nm. I laser Nd:Glass sono sistemi a stato solido in cui gli ioni di Nd servono come mezzo attivo. Essi costituiscono sistemi robusti e compatti che possono essere usati come alternativa ai più delicati e costosi laser Ti:zaffiro, senza introdurre variazioni significative alle principali caratteristiche del processo ablativo. Lo loro emissione laser fondamentale si presenta a 1055nm, per un tempo di 850 fs, ma attraverso l'uso di cristalli non lineari la frequenza può essere raddoppiata con un'efficienza di conversione della potenza di circa il 50%, mentre la durata dell'impulso può essere compressa. La radiazione laser era focalizzata, per un tempo di deposizione

pari a 3600 s, in uno spot della dimensione di $\approx 10^{-4} \text{ cm}^2$ sulla superficie del target ad un angolo di 45° in polarizzazione p , come schematizzato in Fig. 3.16, assumendo un profilo spaziale gaussiano con buona approssimazione. L'energia emessa per impulso era dell'ordine di 1 mJ, così da ottenere intensità nel range di 10^{12} W/cm^2 , ad un tipico rate di ripetizione di 33 Hz.

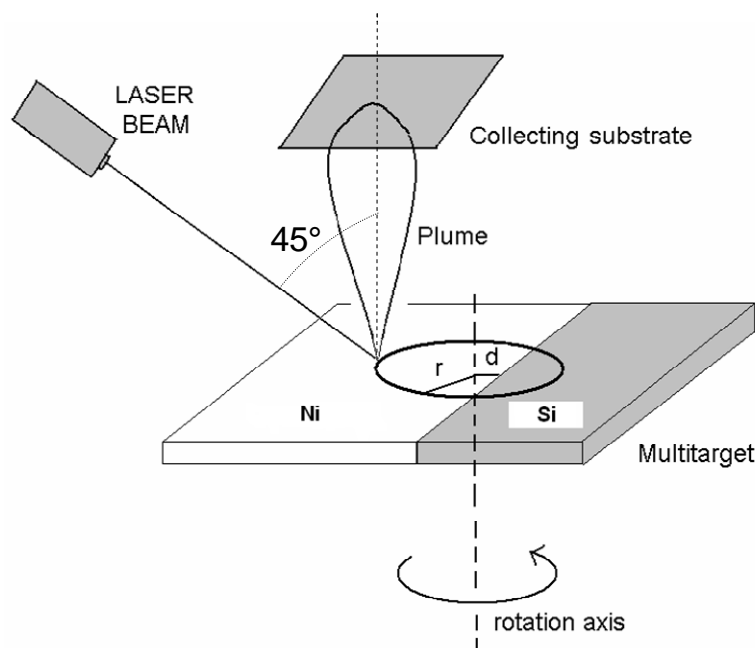


Figura 3.16: Schema dell'apparato adibito alla produzione di film nanogranulari mediante tecnica uPLD.

Il laser incideva su un target multicomponente formato da settori separati individuali di nichel e silicio (puri al 99,9%) in proporzioni variabili. La regione occupata da ogni elemento determina il tempo di permanenza del fascio laser e quindi – laddove il rate di deposizione fosse il medesimo per ciascuno di essi - la frazione volumetrica di ogni componente, in accordo al differente contenuto di loro nanoparticelle da realizzarsi nel film depositato. Il rate di deposizione è legato in realtà non solo allo specifico elemento, ma anche ai parametri della deposizione, per cui sovente lo si determina sperimentalmente attraverso preliminari prove di deposizione (misura dello spessore dello strato depositato per un medesimo determinato numero di impulsi laser; talvolta è invece definito il rate di ablazione, per la cui valutazione è spesso necessaria un'analisi SEM della profondità del cratere prodotto sul target: infatti questo parametro è definito attraverso il rapporto tra la profondità totale prodotta ed il numero di impulsi laser impiegati). Tali prove non sono

state in questo caso condotte in quanto, di seguito, era prevista una dettagliata analisi composizionale dei depositi eseguiti. Il target così frazionato era montato su un holder rotante (velocità di $\cong 25$ rpm) al fine di minimizzare la formazione di forti avallamenti localizzati; il tutto era posto in una camera da vuoto, circolare e di acciaio inossidabile, evacuata ad una pressione residua $\leq 10^{-5}$ Pa. La scelta dei due materiali - magnetico e non magnetico - non era casuale, sia per la loro importanza nella fisica di base, sia per le loro interessantissime applicazioni tecnologiche. Inoltre, il Ni non forma ossidi facilmente (il calore di formazione dell'ossido è -241 kJmol^{-1}) comparato ad altri metalli ben più reattivi, ed il suo punto di fusione di 1728 K risulta intermedio tra i valori esibiti dai metalli. Questo sistema può essere dunque un punto di partenza ideale per investigare la nanostrutturazione indotta da laser in film sottili. Il materiale ablato era raccolto su un substrato costituito da film di Kapton polyimide, un materiale isolante (resistività volumetrica a temperatura ambiente nell'ordine di $10^{17} \text{ } \Omega\text{cm}$) usato in una larga varietà di applicazioni elettriche ed elettroniche. Estreme variazioni di temperatura hanno scarso rilievo sulle proprietà elettriche a temperatura ambiente del Kapton: la sua abilità è appunto di mantenere le sue eccellenti proprietà fisiche, elettriche e meccaniche invariate su un largo range di temperature. Target e substrato erano posizionati parallelamente l'uno all'altro, distanziati di ≈ 30 mm e mantenuti a temperatura ambiente. Prima della deposizione, i target erano puliti attraverso l'uso di 1000 impulsi laser, mentre contemporaneamente uno shutter era posizionato sul substrato precedentemente lavato e sgrassato. I campioni ottenuti, di lunghezza pari a circa 10 mm e larghezza di 4 mm, non erano sottoposti ad alcun processo termico di post-deposizione.

3.6.1 ANALISI COMPOSIZIONALE, MORFOLOGICA E STRUTTURALE

L'analisi composizionale dei film depositati, effettuata usando uno spettroscopio micro-EDX (Energy Dispersive X-ray) alloggiato in un microscopio Philips/FEI ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope), ha permesso di accertare le frazioni volumetriche sperimentalmente ottenute, rispetto a quelle attese sulla semplice valutazione dei tempi di permanenza del fascio laser sui singoli settori componenti il target. Il calcolo delle frazioni volumetriche relative di Ni e Si, effettuato dalle analisi micro-EDX, si è basato sulle plausibili assunzioni che: i) la densità di massa ed il peso atomico delle particelle siano i medesimi del corrispondente materiale bulk; ii) le dimensioni delle particelle di Ni e di Si siano simili in tutti i campioni; iii) le particelle siano omogeneamente

distribuite nel film. Si è potuto in questo modo stimare che l'efficienza della deposizione delle particelle di Ni è risultata circa tre volte più elevata di quella delle particelle di Si. Pertanto, in tabella 3.1 si è provveduto al riepilogo delle frazioni volumetriche così ridefinite.

Tabella 3.1: Frazioni volumetriche dei film depositati valutate sulla base delle analisi micro-EDXS.

Frazione attesa di nichel nei film in relazione al tempo di permanenza totale del laser (%)	Composizione reale dei film in frazione volumetrica
20	$Ni_{43}Si_{57}$
40	$Ni_{67}Si_{33}$
50	$Ni_{75}Si_{25}$
60	$Ni_{82}Si_{18}$
80	$Ni_{92}Si_{08}$
100	$Ni_{100}Si_{00}$

La differenza tra i rate di deposizione del Ni e del Si, e conseguenzialmente tra i valori delle frazioni volumetriche attese e quelle sperimentalmente riscontrate, non sorprende ove si considerino i diversi coefficienti di superficie e di conduzione termica dei due materiali. Il nichel è un metallo con coefficiente di assorbimento lineare α_0 alla lunghezza d'onda d'interesse di $(6-8) \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, da cui deriva una lunghezza di penetrazione (*skin depth*), definita come distanza di attenuazione per un'onda elettromagnetica la cui intensità è decrementata di un fattore $1/e$ di $\alpha_0^{-1} \approx 15 \text{ nm}$: l'energia del laser è assorbita attraverso gli elettroni di conduzione entro tale sottile strato superficiale e susseguentemente trasferita al reticolo su scale dei tempi di alcuni picosecondi, da cui la rimozione del materiale e l'ablazione. D'altro canto, il silicio è un semiconduttore che, alle lunghezze d'onda del visibile, assorbe attraverso processi multifotonici (assorbimento a due fotoni) [25]: la risposta termofisica del materiale nel target soggiacente all'impulso laser avviene attraverso riscaldamento di plasma e/o attraverso velocissima trasformazione di fase verso uno stato metallico [26]. Il silicio è dotato di un coefficiente di assorbimento lineare nel visibile estremamente basso, che determina una corrispondente profondità d'assorbimento dell'ordine del μm : pertanto, ai valori di fluensa utilizzati, l'energia del laser è accoppiata al campione principalmente attraverso processi non lineari.

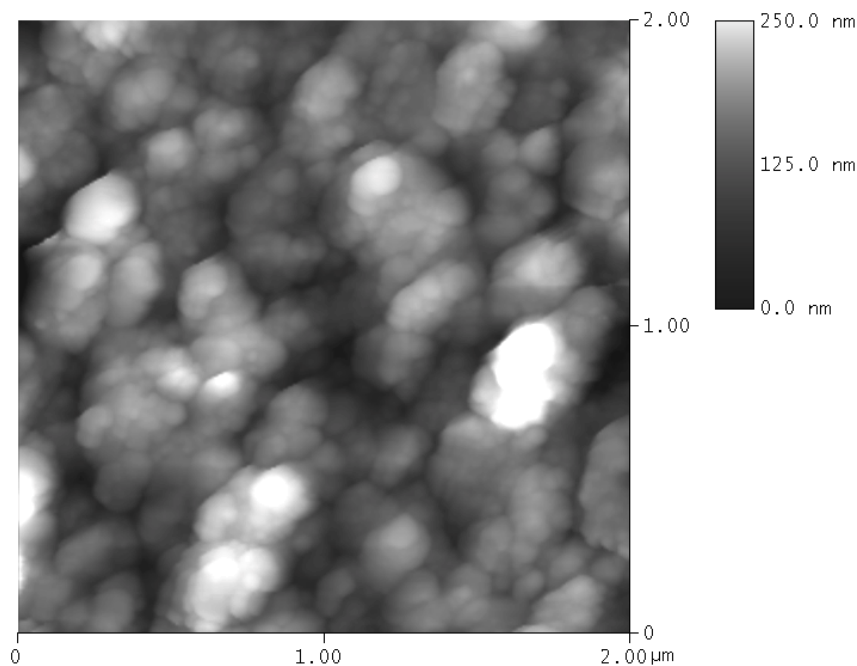


Figura 3.17: Immagine AFM atta a rappresentare la tipica morfologia superficiale presentata da una sezione parallela al substrato di Kapton per il campione $\text{Ni}_{75}\text{Si}_{25}$.

La morfologia dei film depositati è stata analizzata mediante microscopia a forza atomica (AFM – Atomic Force Microscopy). Lo strumento, un AFM Digital Instruments Nanoscope IIIa, era equipaggiato con una punta di silicio con un raggio di curvatura apicale ≤ 5 nm, ottenendo, nelle normali condizioni ambientali, immagini dei profili di superficie dei film in modalità *tapping*, con una dimensione della scansione pari ad $2\text{ }\mu\text{m}$ e un rate di 1 Hz. La Fig. 3.17 è rappresentativa della morfologia superficiale esibita dai film nanogranulari Ni-Si. Dopo aver eseguito un processo di deconvoluzione su ciascuna immagine, al fine di minimizzare possibili disturbi legati alle dimensioni finite della punta, si è provveduto a valutare sia il diametro medio delle particelle, come osservato lungo piani paralleli al substrato, sia i profili del materiale depositato, in sezioni ortogonali al substrato, così da poter ricostruire una visione tridimensionale dei depositi. Le immagini mostrano, per tutti i campioni prodotti, una buona uniformità della morfologia di volume delle particelle. Le dimensioni caratteristiche delle nanoparticelle e la loro distribuzione dimensionale sono state determinate mediante analisi effettuate, per ciascun elemento, su depositi di spessore minore del singolo strato eseguiti su substrato di mica (vedasi Fig. 3.18). Con il termine mica si indica un gruppo di fillosilicati dalla struttura strettamente correlata e caratterizzati da sfaldatura altamente perfetta e simile

composizione chimica. Questi minerali cristallizzano tutti nel sistema monoclinico con una tendenza a formare cristalli pseudo-esagonali; la caratteristica sfaldatura della mica è legata appunto alla disposizione laminare degli atomi simile a fogli esagonali. La tipologia di mica adoperata in questo studio è un minerale più propriamente conosciuto come muscovite ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

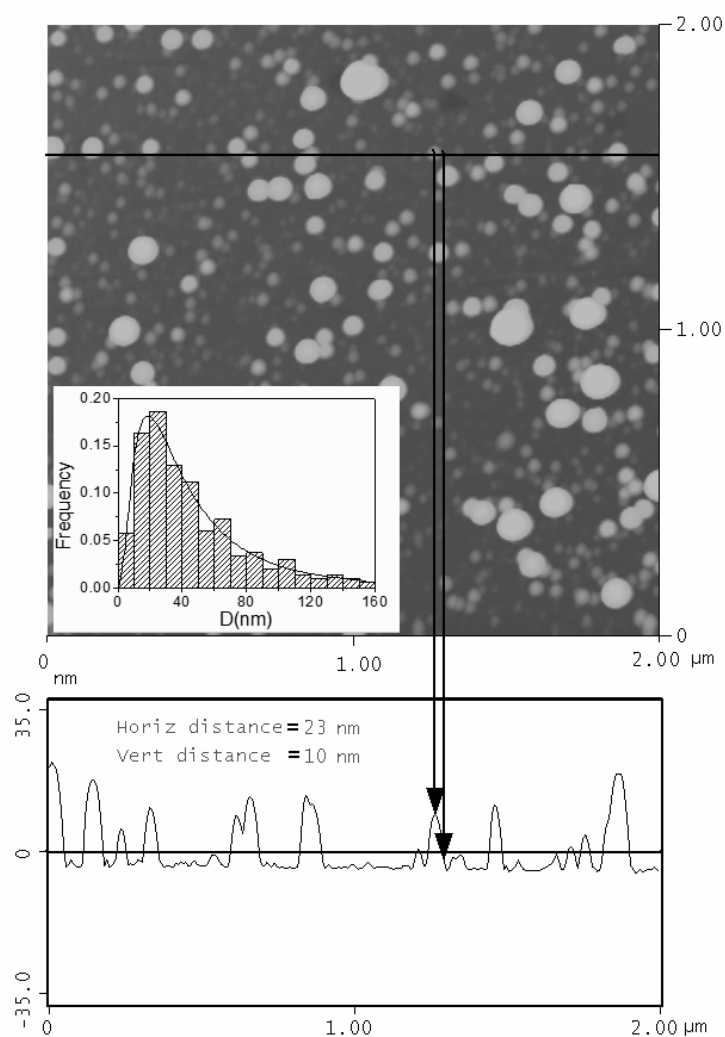


Figura 3.18: Tipica immagine AFM della superficie (2 μm x 2 μm) di un deposito di meno di uno strato di Ni su substrato di mica. In basso è presente il relativo profilo ortogonale con la valutazione dei valori D e d di una particella. L'istogramma nell'inserito, ottenuto dall'analisi dell'immagine, compendia i valori dimensionali delle particelle: la linea solida costituisce il fit ad una distribuzione log-normale.

Le nanoparticelle denotano tutte una peculiare forma di ellissoide oblato, con una sensibile differenza tra il diametro in piano (D) ed l'altezza (d), distribuendosi abbastanza

ordinatamente con la sezione maggiore preferenzialmente parallela alla superficie di deposizione. Tale orientazione appare derivare dal processo di produzione; in particolare, assumendo che le particelle giungano già formate come tali sul substrato, la loro forma può essere determinata dalla deformazione che si genera all’impatto con il substrato (come schematizzato in Fig. 3.19), momento nel quale la temperatura delle particelle risulta pari a circa 1000 K. Variando l’energia dell’impulso laser e/o la sua durata è possibile fare in modo che le particelle nel plume presentino differente energia, così da ridurre o amplificare la deformazione d’impatto delle stesse e/o la loro dimensione [26].

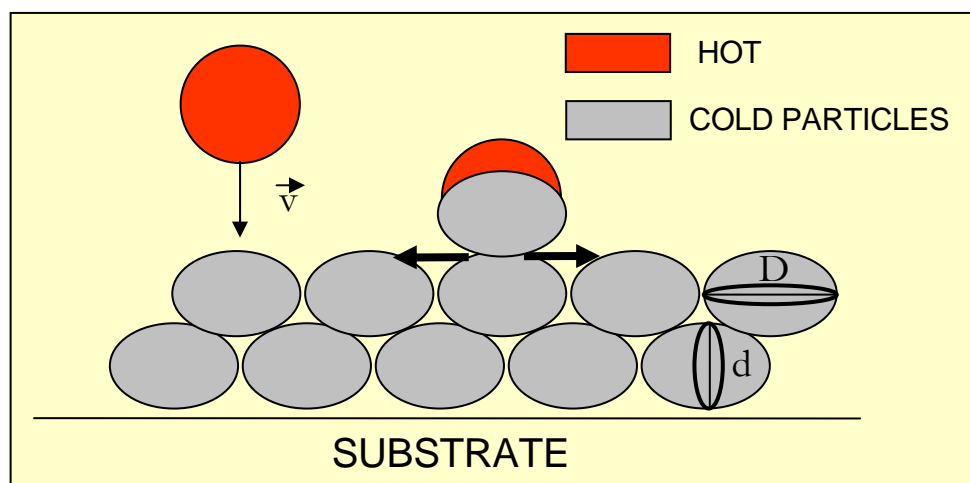


Figura 3.19: Geometria di possibile impatto per le nanoparticelle depositantesi sul substrato (la temperatura d’equilibrio del plume nel punto dove le nanoparticelle raggiungono il substrato è ≈ 1000 K).

I risultati sulla caratterizzazione dimensionale delle particelle sono riassunti nella tabella 3.2, esplicitando dimensioni delle particelle di alcune decine di nm e riportando il rapporto d’aspetto D/d quale indicatore della loro forma oblati, conseguenza, come asserito, dell’impatto con il substrato nel processo di deposizione. La distribuzione dimensionale di D delle particelle di entrambi gli elementi possiede chiara forma asimmetrica e, come in molti sistemi granulari reali [27], risulta ben descritta da una funzione di distribuzione log-normale del tipo:

$$f(D) \propto \frac{1}{\sigma} \exp \left[-\frac{((\ln D) - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.2)$$

dove μ e σ sono, rispettivamente, il valor medio e la deviazione standard di $\ln D$, e sono naturalmente trattate come variabili nella procedura di fitting. Il diametro più probabile è dunque la mediana $\exp(\mu)$ [28]. Le nanoparticelle di Ni e Si hanno un diametro in piano compreso tra ≈ 8 e ≈ 150 nm e da ≈ 9 a ≈ 70 nm, rispettivamente. I valori medi del diametro D calcolati per i due elementi corrispondono a ≈ 52 nm e ≈ 28 nm. Le corrispondenti deviazioni standard sono ≈ 50 nm per il Ni e ≈ 27 nm per il Si. Le distribuzioni dimensionali per i valori d e D/d , quest'ultimo rapporto calcolato per ciascuna particella osservata a partire dai dati sperimentali, non sono fittate da alcuna funzione di distribuzione conosciuta. Pertanto, si è provveduto ad esprimere i valori massimi delle due quantità per il Ni e il Si, valutati come dimensione al di sotto della quale cade il conteggio del 90% delle particelle: $d_{\max} = 27$ nm e 15 nm, rispettivamente e $(D/d)_{\max} = 23$ nm e 6 nm, rispettivamente; i valori mediani d_m e $(D/d)_m$ sono assunti invece come dimensioni rappresentative ai fini di ulteriori analisi e sono riportati nella stessa tabella 3.2. Gli spessori dei film furono stimati tra i 600 ed i 700 nm (vedasi tabella 3.3) con un'accuratezza di circa 20 nm mediante misure profilometriche (Tencor Alpha-Step 500 Surface Profilometer). Tali spessori sono sufficienti per consentire la successiva analisi spettroscopica ai raggi X. L'analisi morfologica permette dunque di connotare la struttura dei film come costituita da nanoparticelle che, sebbene mutuamente agglomerate a costituire figure geometriche apparentemente simili a “cavolfiori”, conservano la loro propria individualità, senza che si palesino fra esse fenomeni di coalescenza [29]. La disposizione delle nanoparticelle è inoltre tale da determinare l'insorgere - fra le stesse - di significativo volume libero, non occupato da materiale.

Tabella 3.2: Morfologia delle nanoparticelle di Ni e Si espressa in termini dei valori mediani: D_m =diametro in piano, d_m =altezza, $(D/d)_m$ =rapporto d'aspetto.

Campione	D_m (nm)	d_m (nm)	$(D/d)_m$
Ni	37	5	6
Si	20	5	4

Tabella 3.3: Spessori medi, t , dei film valutati mediante profilometria.

Composizione reale dei film in frazione volumetrica	t (nm)
$Ni_{43}Si_{57}$	610
$Ni_{67}Si_{33}$	650
$Ni_{75}Si_{25}$	710
$Ni_{82}Si_{18}$	700
$Ni_{92}Si_{08}$	650
$Ni_{100}Si_{00}$	890

L'analisi strutturale dei depositi è stata condotta attraverso diffrazione ai raggi X (XRD – X-ray Diffraction), adoperando un idoneo diffrattometro per polveri (Rigaku III/Dmax) nella tipica geometria Bragg-Brentano. La Fig. 3.20 mostra il pattern di diffrazione ottenuto a temperatura ambiente per il film $Ni_{75}Si_{25}$: pattern qualitativamente analoghi sono stati ottenuti per gli altri depositi. I principali picchi del nichel, nella sua tipica struttura cubica a facce centrate (fcc – face-centred cubic) sono chiaramente identificabili. I principali picchi del silicio, presenti nello spettro tra 0° e 30° come ad esempio il picco (111) a circa 28° , sono invece scarsamente identificabili in quanto occultati dal forte segnale originato dal materiale poliimmidico di cui il substrato risulta costituito. Laddove si consideri che l'intensità diffratta tende a decrementare con l'angolo 2θ per effetto dello spessore limitato del film, i pattern di diffrazione non esplicitano texture significative: i film appaiono dunque composti prevalentemente di nanocristalliti, i cui assi cristallografici sono più o meno randomicamente orientati. L'analisi della larghezza dei picchi con la ben nota formula di Debye-Scherrer

$$D = \frac{0.9\lambda}{[(\Delta 2\theta)(\cos \theta)]} \quad (3.3)$$

nella quale $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ è la lunghezza d'onda della radiazione CuK_α , $\Delta 2\theta$ è la larghezza della linea misurata in radianti, θ è la metà dell'angolo di diffrazione misurato e D è la dimensione stimata della particella, conferma che la diffrazione ha origine da cristalliti dotati di dimensione di alcune decine di nm, in piena consistenza con le dimensioni delle nanoparticelle ricavate dall'analisi compiuta mediante AFM.

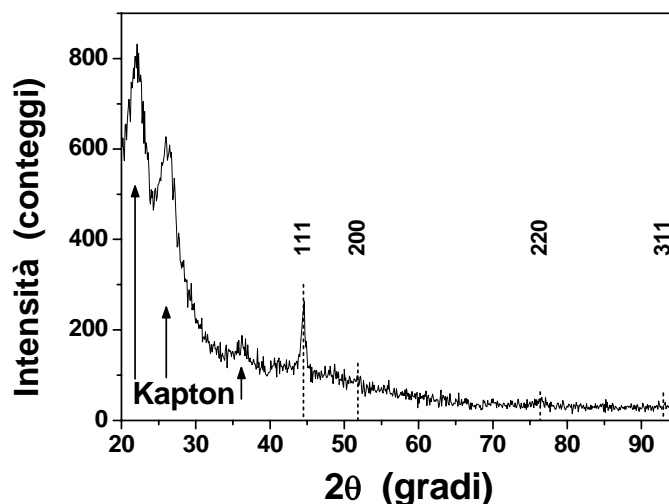


Figura 3.20: Pattern XRD ottenuto a temperatura ambiente per il film $\text{Ni}_{75}\text{Si}_{25}$. Sono stati riportati gli indici di Miller relativi al Ni, mentre le frecce indicano i picchi determinati dal Kapton poliimmidico del substrato.

3.6.2 PROPRIETÀ MAGNETICHE

I materiali ferromagnetici macroscopici si presentano, al di sotto della temperatura di Curie, tendenzialmente suddivisi in domini costituiti da momenti magnetici paralleli, così da ridurre la loro energia magnetostatica. Entro un dominio, i momenti magnetici si orientano lungo una comune direzione, mentre l'allineamento degli spin in domini vicini risulta usualmente antiparallelo. Domini magnetici diversamente allineati sono separati da una parete di dominio (parete di Bloch). Quando la dimensione della particella diminuisce sotto un certo valore critico, la formazione delle pareti di dominio diviene energeticamente sfavorevole, e le particelle possono supportare soltanto un singolo dominio. Tale dimensione critica dipende naturalmente dal materiale magnetico in considerazione e risulta generalmente dell'ordine delle decine di nanometri, in relazione alla competizione tra le interazioni dipolari e di scambio, normalmente attive in sistemi di questo tipo. Infatti, al di sotto della dimensione critica, la perdita di energia per la creazione delle pareti di un dominio (che è proporzionale al quadrato della dimensione del dominio) è maggiore del guadagno dovuto all'energia magnetostatica (proporzionale al cubo della dimensione del dominio) [30]. La particella ferromagnetica monodominio può dunque essere identificata come una larga unità magnetica avente un singolo momento magnetico dell'ordine di migliaia di magnetoni di Bohr, con una direzione imposta dall'anisotropia

magnetocristallina e coincidente con la magnetizzazione a saturazione. Maggiore sarà dunque l'accoppiamento tra asse facile di magnetizzazione e anisotropia di forma, con un conseguente aumento del campo di coercizione. In definitiva, una particella a singolo dominio può essere considerata un piccolo magnete permanente. Il diametro medio delle particelle magnetiche depositate, esplicitato in tabella 3.2, risulta più piccolo o comparabile alla dimensione tipica della parete di dominio, che nel Ni ha valore prossimo a 70 nm [31]. Le nanoparticelle magnetiche componenti questi film prodotti per uPLD possono dunque essere considerate di singolo dominio, ancor più se si osserva che particelle dotate di significativa anisotropia di forma possono conservare il loro carattere di singolo dominio per dimensioni equivalenti molto maggiori della loro controparte sferica [6]. Infatti, la dimensione critica di singolo dominio e la dimensione del dominio in strutture a multidominio sono fortemente dipendenti dalla geometria [32]. Un'ulteriore validazione sperimentale di questa caratteristica può essere ottenuta dall'analisi della curva di prima magnetizzazione, come quelle esibite in Fig. 3.21 per i campioni $\text{Ni}_{43}\text{Si}_{57}$ e $\text{Ni}_{82}\text{Si}_{18}$. La forma delle curve, tipica della rotazione coerente della magnetizzazione per insiemi di nanoparticelle di singolo dominio randomicamente disperse [31], costituisce inoltre ulteriore avallo della scarsa propensione dei nanograni magnetici depositati, anche in presenza di elevate concentrazioni, a coalescere.

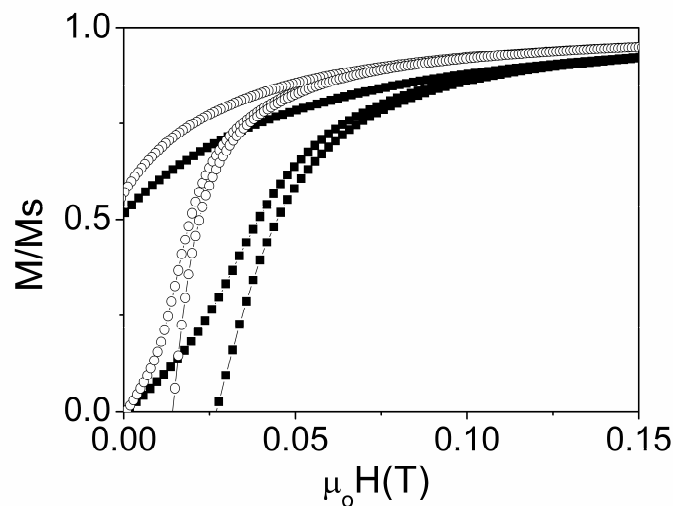


Figura 3.21: Curve di prima magnetizzazione per i film $\text{Ni}_{43}\text{Si}_{57}$ (○) e $\text{Ni}_{82}\text{Si}_{18}$ (■).

Lo stato magnetico di un sistema granulare coinvolge un insieme statistico di momenti magnetici nanoscopici che generalmente non possono essere considerati indipendenti. Infatti, è ben noto che le proprietà magnetiche di una lega granulare dipendono dall'intricata competizione tra anisotropie, forze di scambio e interazioni dipolari, strettamente connesse, a loro volta, alla microstruttura del sistema attraverso parametri quali la concentrazione del materiale magnetico, la dimensione media dei grani e la loro mutua distanza. Ciò rende estremamente complessa la comprensione dei comportamenti magnetici collettivi di tali strutture. Le principali interazioni magnetiche che possono dunque essere presenti in un sistema costituito da nanoparticelle magnetiche sono:

- **interazioni dipolari o magnetostatiche**, attive tra dipoli vicini e dipendente dalla distanza reciproca tra questi, oltre che dal loro grado di mutuo allineamento; L'energia potenziale dell'interazione dipolare tra due momenti magnetici può

scriversi come
$$E_{dip} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\vec{m}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right],$$
 ove \vec{m}_1 e \vec{m}_2 sono i

momenti magnetici delle particelle, \vec{r}_{12} è il vettore congiungente i centri dei due dipoli e μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto [31]; tale espressione suggerisce che l'interazione interparticella cresca rapidamente al diminuire della distanza interparticella;

- **interazioni di scambio**, attraverso la superficie delle particelle prossime al contatto; tali interazioni sono null'altro che interazioni elettrostatiche che derivano dal fatto che l'avvicinamento di cariche dello stesso segno ha un costo in termini energetici, mentre il loro allontanamento permette un guadagno di energia; l'Hamiltoniana nel modello di Heisenberg che descrive operatorialmente tali interazioni risulta la somma di un termine costante e di un termine dipendente dallo spin del tipo $\hat{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$, dove J_{ij} è la costante (o integrale) di

scambio, valutata a partire dalle funzioni d'onda elettroniche; il calcolo dell'integrale di scambio può essere complicato, ma due caratteristiche possono essere qui annotate: se gli elettroni in interazione appartengono allo stesso atomo, l'integrale di scambio è usualmente positivo, assicurando lo stato spaziale antisimmetrico teso a tener separati i due elettroni; quando i due elettroni appartengono ad atomi vicini, può accadere che gli elettroni siano favoriti a vagare

intorno a ciascun atomo, formando quindi orbitali molecolari spazialmente simmetrici o antisimmetrici, quest'ultimi di maggior costo energetico; se tra elettroni su atomi magnetici vicini sono attive interazioni di scambio si parla di scambio diretto; tale fenomeno fisico è connotato da una propria lunghezza caratteristica, nota come lunghezza di scambio, lunghezza sotto la quale le interazioni di scambio atomiche dominano i tipici campi magnetostatici e per molti materiali ferromagnetici è sperimentalmente vicina ai 10 nm;

- **interazioni RKKY** (dalle lettere iniziali dei cognomi di coloro che hanno scoperto l'effetto: Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida), attive particolarmente in materiali granulari costituiti da nanoparticelle magnetiche immerse in una matrice metallica non magnetica; esse sono dovute a momenti magnetici localizzati che polarizzano gli spin degli elettroni di conduzione; a sua volta, tale polarizzazione si accoppia con un momento magnetico localizzato ad una distanza r , determinando un'interazione di scambio indiretta del tipo $J_{RKKY}(r) \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$ per r abbastanza grande e assumendo una superficie sferica di Fermi di raggio k_F ; l'interazione dunque è di lungo range, ha una dipendenza oscillatoria con la distanza tra i momenti magnetici e può assumere, in relazione al valore di quest'ultima, carattere ferromagnetico o antiferromagnetico; per particelle più grandi di circa 1 nm l'interazione RKKY netta è comunque meno pronunciata dell'interazione magnetostatica [7].

La caratterizzazione magnetica dei film prodotti è stata eseguita utilizzando un magnetometro (Oxford Instruments Maglab 9 T) a provino vibrante (VSM – Vibrating Sample Magnetometer) ad una frequenza di vibrazione di 55 Hz, applicando il campo magnetizzante nel piano del film alla temperatura di 300 K. Il campo coercitivo (H_c) e di saturazione (H_s), la magnetizzazione a saturazione (M_s) e il rapporto a rimanenza (M_r/M_s) sono stati valutati attraverso cicli d'isteresi operati su ciascun campione e riepilogati in tabella 3.4. I risultati ottenuti erano simili in entrambe le direzioni planari, longitudinale e trasversa, connotando una isotropia magnetica nel piano del film prodotto. Esempi di tali cicli d'isteresi sono esibiti in Fig. 3.22.

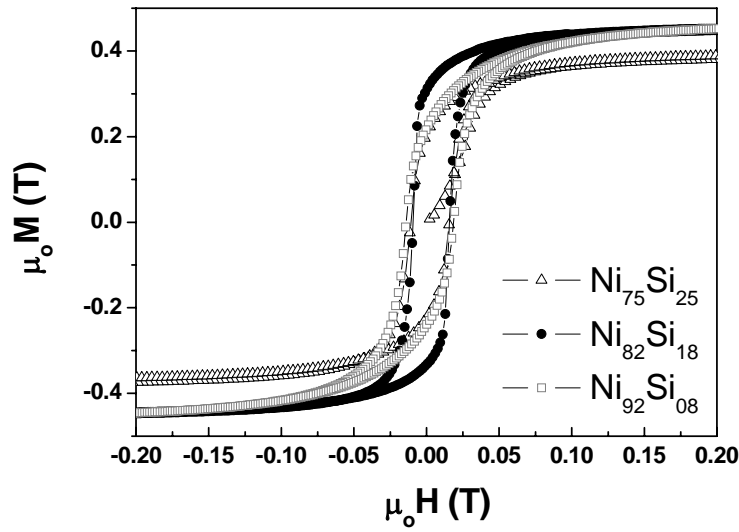


Figura 3.22: Cicli di magnetizzazione, ottenuti alla temperatura di 300 K con il campo magnetico applicato nel piano, per il film $\text{Ni}_{82}\text{Si}_{18}$ e per quei campioni che in tabella 3.1 presentano contenuto di Ni immediatamente minore e maggiore.

La tabella 3.4 evidenzia per tutti i campioni valori di magnetizzazione a saturazione più bassi di quanto atteso; in particolare, anche il campione formato da particelle di Ni in concentrazione del 100% esplicita un valore di M_s che è circa il 20% inferiore a quello del Ni bulk puro (0.61 T). Mentre caratteristiche magnetiche, come il valore del campo coercitivo, sono marcatamente sensibili alla dimensione strutturale, il valore della magnetizzazione a saturazione non è affetto da tale parametro [31], se non quando le particelle assumono dimensioni tali che gli atomi alla superficie risultino numericamente preponderanti rispetto a quelli del core. Nelle misure condotte, l'intensità della magnetizzazione a saturazione è stata valutata attraverso il rapporto tra il momento magnetico μ_s , ottenuto dai dati strumentali, e il volume totale del campione τ , determinato attraverso misure dell'area superficiale di esso e del suo spessore. Poiché una delle caratteristiche peculiari della uPLD è la produzione di nanoparticelle che conservano la stessa struttura cristallografica del target, laddove si considerino trascurabili, alla saturazione, possibili effetti dovuti alla superficie delle particelle, l'osservata riduzione dell'intensità della magnetizzazione a saturazione può essere principalmente ascrivita alla presenza di volume libero intrappolato fra le particelle, il quale contribuisce in maniera determinante ad abbattere la densità del materiale. In tabella 3.4 è quindi riportato, per ciascun campione, la differenza in percentuale (in parentesi quadre) tra il valore atteso (in

parentesi tonde) della magnetizzazione a saturazione – come valutabile laddove il volume del film fosse costituito da un continuo di grani - ed il valore misurato. Nella medesima tabella, P rappresenta la percentuale di volume non magnetico, determinata come segue:

$$\mu_0 M_s = \mu_0 \mu / \tau; \quad \mu_0 M_A = \mu_0 \mu / \tau_a; \quad P = (\mu_0 M_A - \mu_0 M_s) / \mu_0 M_A = (1/\tau_a - 1/\tau) \tau_a \quad (3.4)$$

dove M_A costituisce il rapporto tra il momento magnetico misurato e il volume assoluto τ_a occupato dalla componente magnetica nel film. Ne deriva allora la frazione volumetrica assoluta della componente magnetica X_a :

$$X_a = \tau_a / \tau. \quad (3.5)$$

Il contenuto di Si nel film può quindi essere calcolato preservando i rapporti tra le frazioni volumetriche ottenute dall'analisi micro-EDXS:

$$x : y = X_a : Y_a \quad \text{e} \quad Y_a = (y/x) X_a \quad (3.6)$$

dove x e y sono le frazioni volumetriche sperimentali del Ni e del Si, rispettivamente, mentre Y_a costituisce la frazione volumetrica assoluta di Si. Pertanto, la frazione di volume libero assoluto risulta

$$\tau_f = 1 - X_a - Y_a. \quad (3.7)$$

Dalla tabella 3.4 si può notare, nel passaggio tra i campioni delle due prime frazioni volumetriche ed i successivi, un significativo decremento del campo coercitivo, effetto già riscontrato da Choi et al. [33] e riconducibile ad una sensibile variazione nella topologia dei campioni probabilmente da addurre all'insorgere della percolazione magnetica - rete strutturale interconnessa di grani magnetici dovuta ad una preferenziale disposizione a chiusura di dominio indotta dalle interazioni dipolari - tra le particelle di Ni. La percolazione magnetica, come desumibile dalla letteratura [34], è attesa presentarsi, in solidi granulari metallici, tra 50-60% della frazione volumetrica di Ni: tali valori risultano pienamente compatibili con le frazioni volumetriche assolute proprie dei campioni prodotti per uPLD. Ciò appare come ulteriore conferma dell'efficacia della rimodulazione delle frazioni volumetriche operata in base alla valutazione del volume libero presente nei film. In mancanza di tale rimodulazione, infatti, la soglia di percolazione presenterebbe nei materiali esaminati un valore superiore al 70%, sinora mai riscontrato in letteratura.

Tabella 3.4: Caratteristiche magnetiche a temperatura ambiente dei film Ni-Si depositati (campo coercitivo, H_c , campo di saturazione, H_s , magnetizzazione a saturazione, M_s , rapporto a rimanenza, M_r/M_s). Sono presenti anche i valori corrispondenti alle frazioni volumetriche assolute di Ni e Si (X_a e Y_a) ed al volume libero assoluto (τ_f) presente nei film. Nella colonna $\mu_0 M_s$, tra parentesi tonde, è presente il valore atteso in assenza di volume libero per film con contenuto di Ni corrispondente alla frazione volumetrica relativa determinata attraverso micro-EDXS, mentre tra parentesi quadre sono esplicitate le differenze percentuali relative tra i valori attesi e quelli sperimentali. Risulta indicata anche la percentuale di volume non magnetico totale, P , valutata come differenza relativa tra la magnetizzazione a saturazione attesa nel Ni bulk (0.61 T) e il valore misurato in ciascun campione.

<i>Composizione in frazione volumetrica</i>	$\mu_0 H_c$ $\times 10^{-3}$ (T)	$\mu_0 H_s$ $\times 10^{-2}$ (T)	$\mu_0 M_s$ (T)	P (%)	M_r/M_s	<i>Frazione volumetrica assoluta di Ni (%) X_a</i>	<i>Frazione volumetrica assoluta di Si (%) Y_a</i>	<i>Volume libero assoluto (%) τ_f</i>
Ni ₄₃ Si ₅₇	56	18	0.23 (0.26) [12%]	62	0.67	38	50	12
Ni ₆₇ Si ₃₃	51	14	0.31 (0.41) [24%]	49	0.73	51	25	24
Ni ₇₅ Si ₂₅	26	24	0.39 (0.46) [15%]	36	0.53	64	21	15
Ni ₈₂ Si ₁₈	25	14	0.45 (0.50) [10%]	26	0.69	74	16	10
Ni ₉₂ Si ₀₈	33	24	0.47 (0.56) [16%]	23	0.48	77	7	16
Ni ₁₀₀ Si ₀₀	26	18	0.49 (0.61) [20%]	20	0.50	80	0	20

I film Ni₄₃Si₅₇ e Ni₆₇Si₃₃ presentano inoltre alti valori di campo coercitivo e di rapporto a rimanenza, determinati dalla concomitante azione delle interazioni dipolari tra le particelle di Ni randomicamente distribuite - interazioni di particolare rilievo a bassa concentrazione e che tendono a decrementare il valore del rapporto a rimanenza [35,36] – e le interazioni di scambio non uniformi – tendenti viceversa a incrementare tale rapporto [37,38] -. Le interazioni di scambio appaiono in questo caso attive attraverso la superficie delle particelle, considerando che la dimensione di queste risulta maggiore della lunghezza di scambio, in questo materiale valutabile in circa 10-15 nm. Generalmente le interazioni di scambio sono rare in campioni a bassa concentrazione di componente magnetica. Nel caso però dei film prodotti per uPLD - dove le nanoparticelle tendono ad agglomerarsi randomicamente in cluster separati, con una dispersione anisotropa del volume libero tra essi – la topologia strutturale genera tali interazioni non uniformi di corto range attraverso la superficie di particelle magnetiche vicine, a spese dell'interazione dipolare, così da bloccarle nel loro stato all'azzeramento del campo e determinare un elevato valore del rapporto a rimanenza. In ogni caso, la magnetizzazione risulta più difficile in sistemi

nanogranulari di quanto non avvenga nei corrispondenti materiali continui, ciò dovuto all'energia aggiuntiva da spendere nel passaggio attraverso le interfacce delle nanoparticelle (*grain boundary*). Da sottolineare infine la peculiare performance del film di composizione $\text{Ni}_{82}\text{Si}_{18}$: in esso, i valori del campo coercitivo e di saturazione sono risultati i più bassi, mentre il rapporto a rimanenza si è rivelato prossimo al valore massimo ottenuto. Questo comportamento inatteso è il risultato di un'ottimale combinazione della piccola quantità di volume libero (il valore più basso riscontrato, come si evince dalla tabella 3.4) ed un relativo alto contenuto di particelle di Ni. Queste condizioni possono determinare la formazione di bordi di più stretto contatto tra le particelle - e quindi, entro un certo limite, comportare della coalescenza tra esse - con la susseguente generazione di alcune pareti di Bloch [39]. Il processo di magnetizzazione può allora essere controllato da nucleazioni di pareti di dominio e processi di spostamento che richiedono valori di energia minori rispetto all'energia necessaria per una rotazione coerente della magnetizzazione, con conseguente decremento dei campi coercitivo e di saturazione. D'altronde, la comparazione dei risultati magnetici con quelli del campione costituito da sole particelle di Ni (vedasi tabella 3.4 e Fig. 3.22), sembra evidenziare una minore efficacia delle particelle di Si nell'ostruire l'accoppiamento di scambio, attivo tra le particelle magnetiche, rispetto a quanto determinato dalla sussistenza di volume libero. Una equivalente presenza di grani di Si non determina infatti un omogeneo incremento della separazione interparticella, ma soltanto l'insorgere di zone non magnetiche locali tra gli aggregati di nanoparticelle di Ni, all'interno dei quali l'interazione di scambio, sebbene in assoluto moderata, contribuisce a mantenere elevato il rapporto a rimanenza. Le differenti influenze legate alla dimensione delle particelle, alla loro forma e preorientazione, e alla competizione tra le interazioni dipolari e di scambio sembrano dunque raggiungere, per il campione $\text{Ni}_{82}\text{Si}_{18}$, le condizioni ottimali per una facile magnetizzazione nel piano del film.

3.6.3 CARATTERIZZAZIONE MAGNETORESISTIVA

L'analisi delle proprietà di trasporto elettrico dei film depositati ha previsto inizialmente misure di resistività DC a temperatura ambiente al variare della concentrazione di Ni (Fig. 3.23). A tal fine si è adoperato il metodo a quattro punte di contatto, idoneo per minimizzare gli effetti parassiti delle resistenze di contatto, con l'ausilio di una opportuna sonda (Cascade Microtech C4S-54/5S) e facendo uso di un nanovoltmetro digitale (Keithley 182) e un generatore di corrente (Keithley 2400). La resistenza era misurata

fissando il valore della corrente elettrica a 1 mA e registrando il valore di tensione corrispondente. La sonda è dotata di punte al tungsteno, collineari ed equidistanti (1 mm), ciascuna fornita di una molla ad uno degli estremi così da attuare l'impatto con il campione durante la fase di misura. Le quattro punte di metallo sono inoltre dotate di un ulteriore stadio meccanico che consente di porle in automatico contatto con la superficie del campione.

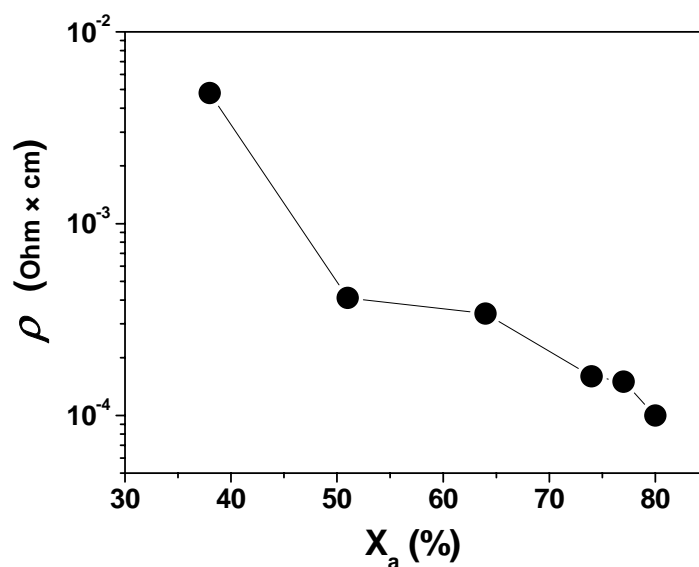


Figura 3.23: Misure di resistività in funzione della frazione volumetrica assoluta di Ni (esplicitata in tabella 3.4) eseguite, a temperatura ambiente, sui campioni di film nanogranulari depositati su Kapton.

Per il calcolo della resistività, si è adoperata la seguente relazione, valida quando lo spessore t del film è molto minore della distanza s tra le punte di contatto della sonda e la larghezza b del campione non supera più di 3-4 volte il valore di s :

$$\rho = \frac{b}{s} k \left(\frac{V}{i} \right) t \quad (3.8)$$

V e i costituiscono i valori di tensione e corrente rilevabili dagli strumenti digitali, come schematizzato in Fig. 3.24, mentre k costituisce un fattore di forma geometrica, tabulato in [40], dipendente dai rapporti b/s e a/b , con a lunghezza del film.



Figura 3.24: Schema della modalità di misura della resistività dei film sottili - di lunghezza a e larghezza b - il cui spessore è molto minore della distanza di separazione tra le punte di contatto della sonda.

Dai risultati ottenuti appare evidente che, oltre il valore di concentrazione assoluta di Ni del 50%, tra le particelle si rafforzano sinergici cammini conduttivi, il cui numero cresce poi con continuità, così da consentire ai valori di resistività di avvicinare quello caratteristico del puro nichel cristallino bulk ($\approx 7 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$). Il più lento decremento della resistività per i campioni di concentrazione assoluta di Ni superiore al 50% può essere sintomatico della presenza di una soglia di percolazione prossima a questo valore, come già dibattuto nel precedente paragrafo. In letteratura, valori di soglia percolativa vicini al 50% sono stati riscontrati in molti materiali simili [41-43]. Oltre tale valore di concentrazione è possibile identificare quindi un regime di trasporto metallico, laddove una corrente elettrica è iniettata nel piano del film e gli elettroni possono seguire percorsi lungo la rete interconnessa di cammini conduttivi. In sistemi nanogranulari, le proprietà dipendenti dal libero cammino medio sono fortemente modificate dalla predominanza dello scattering alla superficie tra le particelle. Inoltre, per questa tipologia di film prodotti per uPLD, anche la presenza del volume libero contribuisce ad incrementare i valori di resistività, per cui anche il campione prodotto impiegando soltanto Ni, ma che è risultato fornito di un volume libero quantificato nel 20%, come da tabella 3.4, esibisce valori di resistività elettrica sensibilmente più elevati del puro Ni cristallino bulk. A bassi valori di concentrazione della componente magnetica, le particelle metalliche formano dispersioni isolate negli interstizi dei grani semiconduttivi e la conduzione elettrica risulta governata da meccanismi di hopping, in cui i portatori di carica sono trasportati tra le particelle attraverso fenomeni di tunnelling attivato termicamente [44,45]. Le caratteristiche corrente-tensione a temperatura ambiente dei campioni alle differenti frazioni volumetriche sono risultate lineari (Fig. 3.25), sino a valori di corrente di 5 mA, identificando il tipico comportamento di trasporto metallico per correnti elettriche

iniettate nel piano del film. Nei valori resistivi non sono quindi evidenziabili effetti termici riconducibili al transito di correnti di valore inferiore al limite indagato.

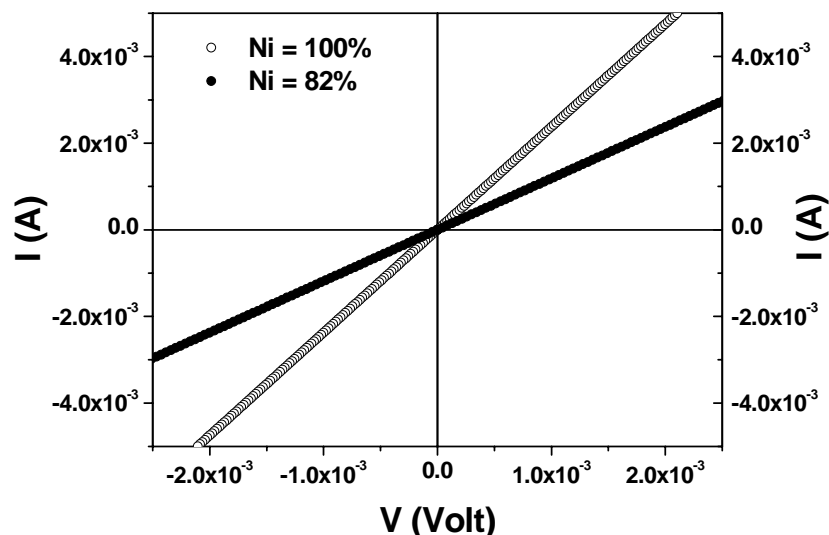


Figura 3.25: Caratteristica corrente-tensione a temperatura ambiente per alcuni dei film depositati. Le concentrazioni di Ni identificanti i campioni sono riferite ai valori accertati mediante analisi micro-EDXS.

Su ciascun campione, si sono quindi svolte misure magnetoresistive per bassi valori di campo magnetico (sino a 0.4 T), applicati adoperando due magneti permanenti di NdFeB allineati parallelamente nello stesso apparato precedentemente descritto nel capitolo 2 e ritratto nella Fig. 2.24, unitamente all'impiego del metodo delle quattro punte collineari di contatto. Inizialmente si era tentato di contattare i campioni attraverso un'opera di bondaggio opportunamente parametrizzata, come sovente avviene per film continui, impiegando ultrasuoni mediante l'uso di un bonder manuale (4523 Manual Wire Bonder – Kulicke & Soffa Industries Inc.). Questo tentativo era però reso estremamente difficoltoso a causa della granularità del materiale unita alla cospicua presenza in esso, come già rilevato anche dalle misure magnetiche precedentemente descritte, di volume libero. Si è dunque optato per un idoneo trasduttore progettato e realizzato per assolvere questo compito, esposto in Fig. 3.26. Questi risulta costituito da una struttura a sandwich di vetroresina isolante - la cui sezione superiore alloggia le quattro punte - al centro della quale si pone il campione, il cui contatto con le punte è variabilmente indotto dalla pressione esercitata dalle viti che serrano la struttura. Il campo magnetico era applicato nel piano del film sia

parallelamente al flusso di corrente (magnetoresistenza longitudinale), sia perpendicolarmente al flusso di corrente (magnetoresistenza trasversa). La magnetoresistenza era misurata a temperatura ambiente fissando la corrente elettrica a 1 mA. Nessun effetto di surriscaldamento elettrico era osservabile nei valori di resistenza per correnti inferiori a 5 mA.



Fig. 3.26: Immagini che descrivono il trasduttore appositamente ideato e realizzato per consentire l'applicazione delle quattro punte collineari di contatto con i film nanogranulari.

Il rapporto magnetoresistivo $\Delta R/R$ a temperatura fissata è stato calcolato usando la relazione

$$MR = \frac{\Delta R}{R_0}(H) = \left[\frac{R(H) - R_0}{R_0} \right] \quad (3.9)$$

dove $R(H)$ è la resistenza per un determinato valore del campo magnetico applicato, mentre R_0 indica la resistenza senza campo applicato, misurata dopo un'accurata demagnetizzazione del campione. Per tutti i campioni, la magnetoresistenza longitudinale incrementa all'aumentare del campo magnetico applicato, mentre la magnetoresistenza trasversa decrementa (Fig. 3.27a,b e come esemplificato in Fig. 3.28), indicando che il meccanismo di magnetotrasporto attivo nei film è governato, alle frazioni volumetriche di Ni indagate, dalla magnetoresistenza anisotropa (AMR – Anisotropic MagnetoResistance), tipica dei materiali ferromagnetici [46] e già descritta nel primo capitolo.

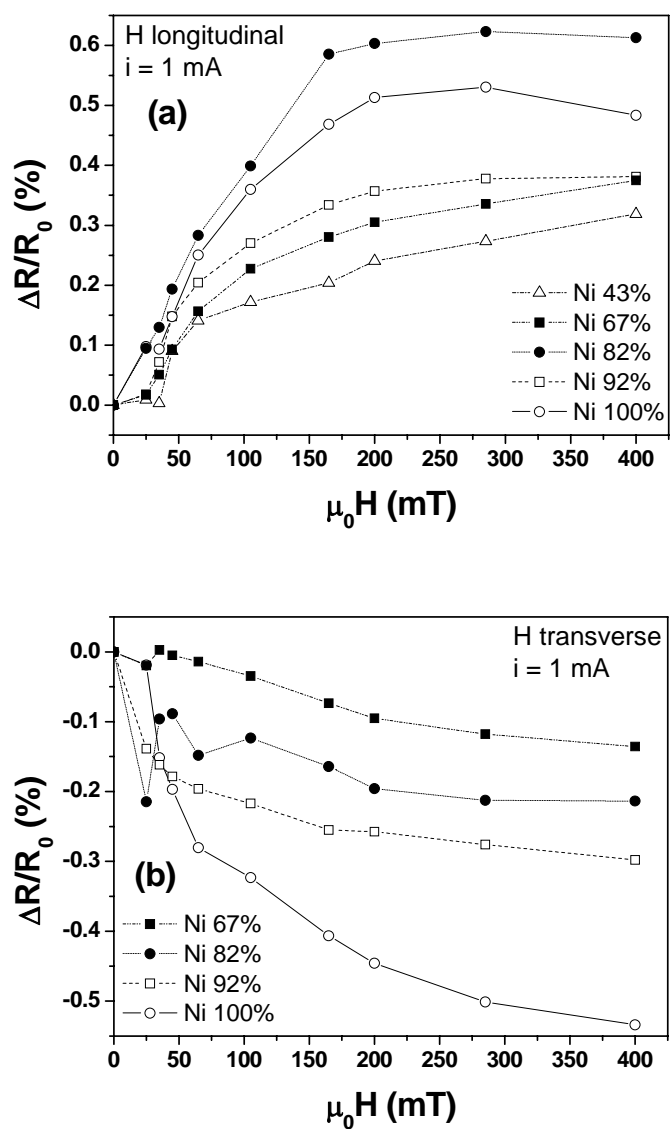


Figura 3.27: Magnetoresistenza longitudinale (a) e trasversa (b) a temperatura ambiente dei film depositati alle varie concentrazioni di Ni.

Normalmente, per film sottili di spessore comparabile a quelli qui sottoposti a misura, la magnetizzazione risulta nel piano del campione [47]. Come regola generale, in materiali dove risulta attivo l'effetto AMR, la resistenza risulta

- massima quando la magnetizzazione è parallela alla direzione della corrente,
- minima quando la magnetizzazione è perpendicolare alla direzione della corrente.

Pertanto, quando i momenti magnetici individuali si allineano nella direzione del campo magnetico applicato, come accade nel caso di magnetoresistenza longitudinale, la magnetizzazione netta si allineerà parallela alla direzione della corrente, e la resistenza aumenterà. Al contrario, quando il campo magnetico è applicato perpendicolare alla direzione della corrente, come nel caso della magnetoresistenza trasversa, la magnetizzazione netta si allineerà anch'essa perpendicolarmente alla corrente, e la resistenza diminuirà. Il rapporto magnetoresistivo longitudinale, per un fissato valore di campo, si presenterà inoltre con un'entità solitamente maggiore rispetto alla configurazione trasversa.

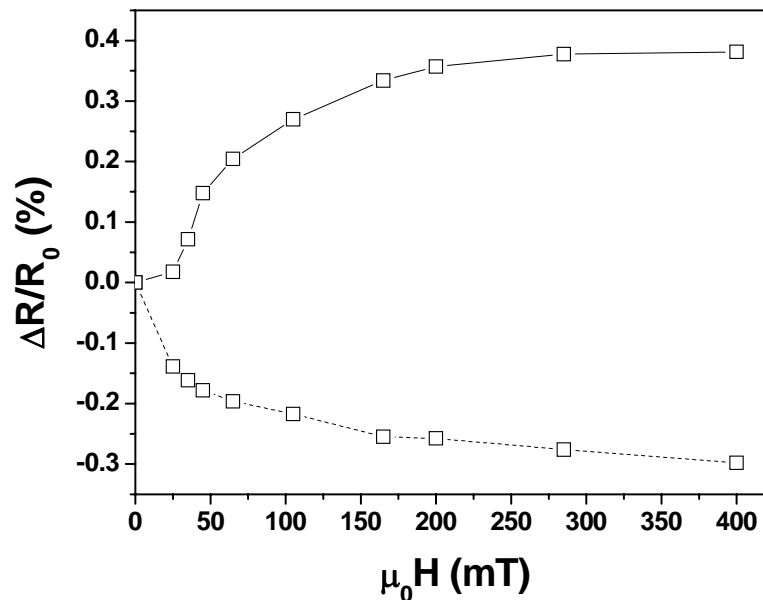


Figura 3.28: Tipico andamento del rapporto magnetoresistivo, $\Delta R/R_0$, longitudinale (linea continua) e trasverso (linea tratteggiata) in relazione al campo magnetico applicato, $\mu_0 H$, per il campione $\text{Ni}_{92}\text{Si}_{08}$.

Dai grafici della Fig. 3.27, i campioni con minor concentrazione di Ni non mostrano alcuna saturazione del rapporto magnetoresistivo longitudinale anche ai valori più elevati di campo applicato. I campioni a più alta concentrazione della componente magnetica esibiscono invece non solo un rapido incremento con il campo di questo parametro, ma sembrano raggiungere un regime di saturazione oltre i 0.2 T. Il valore del rapporto magnetoresistivo per entrambe le configurazioni è comunque minore di 1% in valore

assoluto, assumendo i valori più significativi nei film a più alta concentrazione di nanogranuli magnetici. Coerentemente alla letteratura precedente [43,48], l'effetto AMR qui rilevato, in valore assoluto, cresce con la concentrazione di Ni, ad eccezione del rapporto di magnetoresistenza longitudinale riscontrato nel film $\text{Ni}_{82}\text{Si}_{18}$, dove tale rapporto raggiunge il valore più elevato, superiore a quanto ottenuto per il campione costituito da sole particelle di Ni. Le possibili cause di un tale comportamento fisico possono ricondursi, coerentemente al quadro delle proprietà magnetiche già precedentemente delineato, al volume libero che in questo campione assume il suo valore più basso. La magnetizzazione è quindi senz'altro più effettiva e la curva della magnetoresistenza longitudinale è pertanto più ripida a piccoli valori di campo, assumendo una più forte tendenza a saturare, quando la si compari con quella degli altri campioni (vedasi Fig. 3.27). Inoltre, mentre in questi ultimi la direzione della corrente - a causa della più complicata topologia e dei conseguenti più articolati cammini conduttivi, entrambe le cause legate alla maggiore presenza di volume libero - può essere orientata ad un qualche angolo rispetto alla magnetizzazione locale, viceversa nel campione $\text{Ni}_{82}\text{Si}_{18}$ essa è molto più uniforme, con maggiore linearità dei cammini conduttivi e migliori contatti inter-particella, conferendo dunque certamente minor contributo alla probabilità di scattering alle superfici di grano e permettendo così alla magnetoresistenza longitudinale di raggiungere intensità più elevate.

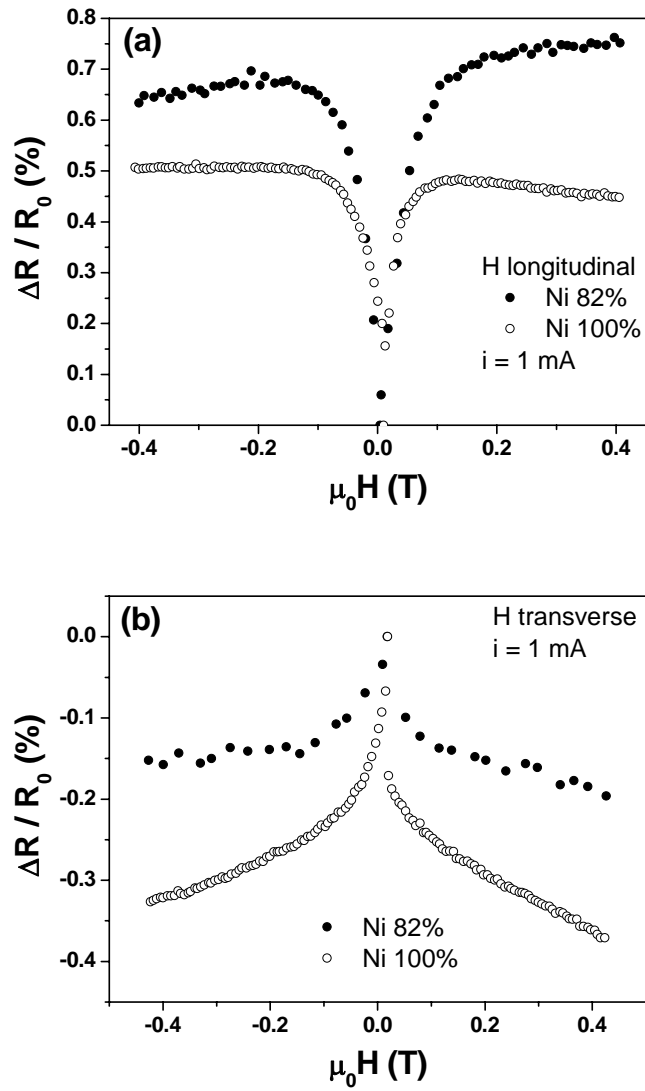


Figura 3.29: Magnetoresistenza longitudinale (a) e trasversa (b) alla temperatura di 300 K come rilevata in un apparato VSM per i campioni alla concentrazione di Ni del 82% e 100%.

Tale comportamento ottimale del campione $\text{Ni}_{82}\text{Si}_{18}$ è stato confermato anche dagli ulteriori approfondimenti sperimentali – i cui risultati sono graficati in Fig. 3.29a,b – condotti questa volta impiegando il VSM equipaggiato con una sonda statica per la misura delle proprietà elettriche (Fig. 3.30) a cui era connesso, mediante un chip di supporto, il dispositivo delle quattro punte collineari. I segnali provenienti da queste sono quindi controllati, via software, da un computer. Con questo apparato è possibile: 1) certamente escludere disuniformità del campo magnetico applicato; 2) procedere con un opportuno

rate incrementale del campo applicato, costante per tutto il processo di misurazione; 3) eseguire la misurazione a una prefissata temperatura (in questo caso 300 K).

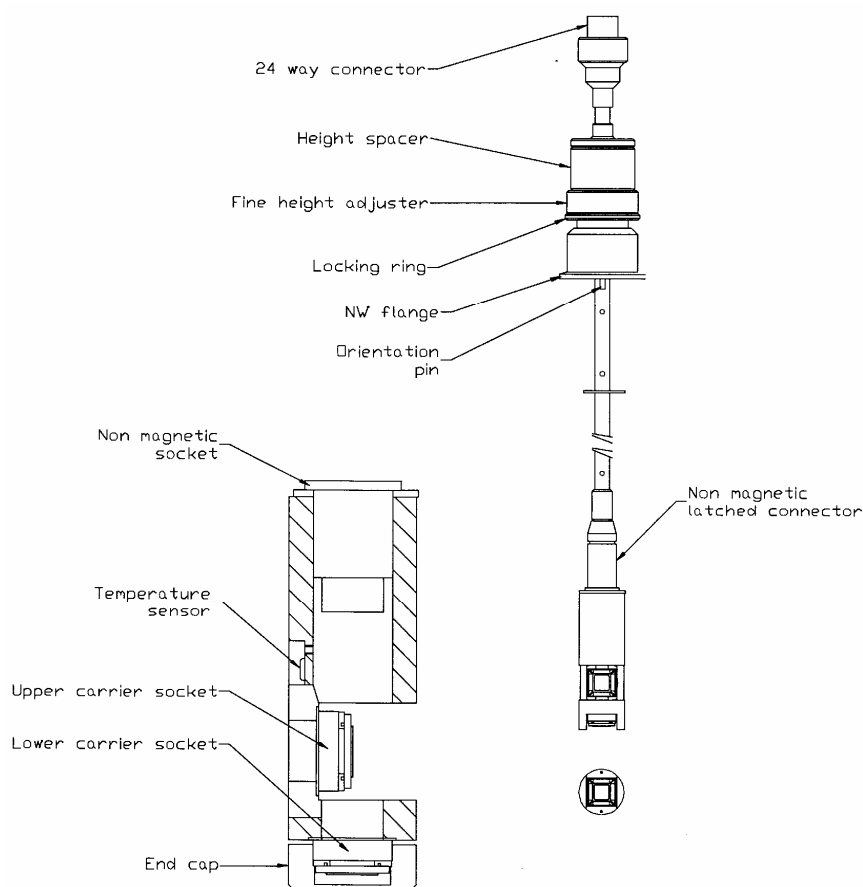


Figura 3.30: Schema della sonda statica per la misura delle proprietà di trasporto elettrico in dotazione al VSM Oxford Maglab 9T.

Questo risultato sembra quindi costituire ulteriore differenza tra i film nanogranulari prodotti mediante tecniche standard ed i film nanoparticellari depositati mediante uPLD: soltanto assegnando alla regione inter-particella un ruolo preminente è possibile giustificare la presenza di meccanismi collaterali alla conduzione, tali da consentire il raggiungimento di valori assoluti di effetto AMR più elevati in campioni a contenuto di Ni minori del 100%. Anche in questo caso è possibile assumere che una più bassa eccentricità delle particelle, determinando un minore volume libero (legato cioè alla disposizione delle particelle ferromagnetiche), permette una conseguente minore distanza tra le particelle di Ni prime vicine e dunque una diversa quantità e modalità dei processi di scattering degli elettroni, in un effetto competitivo con la convenzionale AMR. Questo potrebbe costituire

L'origine della migliore risposta magnetoresistiva longitudinale nel campione $\text{Ni}_{82}\text{Si}_{100}$ rispetto a quello di $\text{Ni}_{100}\text{Si}_{00}$, in analogia a quelle peculiarità magnetiche (bassi campi coercitivi e di saturazione e contemporanei alti valori di magnetizzazione a saturazione e rimanenza) già riscontrate e motivate.

3.7 PRODUZIONE FILM SOTTILI NANOGRANULARI Co-Cu

I film nanogranulari Co-Cu sono stati realizzati attraverso la medesima tecnica uPLD, impiegando il sistema laser già descritto nel paragrafo 3.6 munito dei seguenti parametri di deposizione: fluenza dell'impulso laser $\approx 0.3 \text{ Jcm}^{-2}$; durata dell'impulso 0.3 ps; lunghezza d'onda della radiazione laser 527 nm; rate di ripetizione 33 Hz. Il target era costituito da opportune combinazioni di settori separati individuali dell'elemento magnetico (99.9% Co) e di quello non magnetico (99.9% Cu), montato su un holder rotante a circa 25 rpm. La deposizione è avvenuta a temperatura ambiente in una camera da vuoto, evacuata ad una pressione residua $\leq 10^{-5} \text{ Pa}$, su substrati di Kapton polyimide posizionati parallelamente al target ad una distanza di 30 mm. Anche in questo caso la forma assunta dai campioni è rettangolare di $10 \times 4 \text{ mm}^2$, per un tempo di deposizione, per ciascuno di essi, di un'ora. Sono state condotte analisi preliminari delle nanoparticelle prodotte dall'ablazione di target costituiti da un singolo elemento (solo Co o solo Cu), nelle condizioni identiche a quelle poi usate per la deposizione dei film. Questo al fine di valutare, per ciascun elemento, l'efficienza di deposizione e stimare appropriatamente il tempo di permanenza del fascio laser su ciascuna regione del target, nelle condizioni di deposizione combinata, così da ottenere nei film le frazioni volumetriche desiderate. In accordo con la letteratura preesistente [49,50], sono stati osservati rate di deposizione simili per entrambi gli elementi. Il controllo del rate di deposizione e la valutazione della disposizione geometrica dei singoli settori componenti il multi-target – eseguita anche basandosi sulle immagini scannerizzate del target bicomponente successivamente al suo impiego (un esempio delle quali è esposto in Fig. 3.31) –, hanno condotto a quantificare l'accuratezza della frazione volumetrica nei film in $\pm 3\%$. Normalmente, i film ottenuti mediante metodi di deposizione di non equilibrio, come lo sputtering, sono sottoposti ad un processo di annealing successivo ad elevata temperatura, allo scopo di rendere il sistema più stabile a temperatura ambiente ed ottimizzare quelle proprietà, come la magnetoresistenza, enfatizzate dalla separazione di fase e dalla crescita dimensionale dei grani connesse alla strategia di ricottura selezionata. I film prodotti per uPLD non erano invece sottoposti ad

alcun processo termico di post-deposizione. Il diagramma di fase della lega Co-Cu generalmente accettato [51] mostra che, al di sotto di 500 °C, non sussiste virtualmente alcuna solubilità del Co in Cu e <9% di solubilità del Cu in Co. Un più recente diagramma di fase [52] non indica essenzialmente alcuna solubilità del Cu in Co. È lecito dunque attendersi, all'equilibrio, una miscela di fasi di Co e Cu, con la possibilità di realizzare film sull'intero range di composizioni. La segregazione tra i due elementi è inoltre legata anche ad altri parametri fisici, come il *mismatch* reticolare pari a circa il 2%, il diverso valore dell'energia libera superficiale (per il Co 2.71 J/m², mentre per il Cu 1.93 J/m²) ed il calore latente di formazione tra Co e Cu, che è positivo e pari a +13 kJ/g [53].

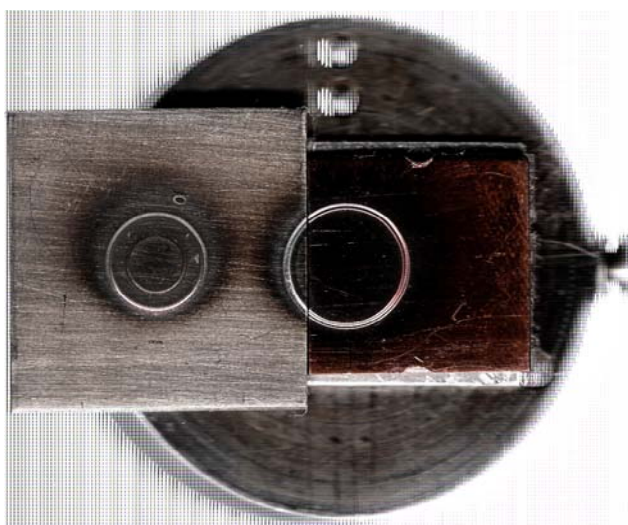


Figura 3.31: Immagine scannerizzata del target bicomponente successivamente al suo impiego nel processo di deposizione del film Co₂₅Cu₇₅.

3.7.1 ANALISI MORFOLOGICA E STRUTTURALE

Le dimensioni caratteristiche delle nanoparticelle e la loro distribuzione dimensionale sono state determinate impiegando l'AFM in tapping mode con le modalità già indicate nel paragrafo 3.6.1. Anche in questo caso, sono state svolte analisi per ciascun singolo elemento su depositi di spessore minore del singolo strato eseguiti su substrato di mica. Un'immagine di tali depositi è esibita in Fig. 3.32 per il Co. Si osservano un grande numero di nanoparticelle disperse, di taglia compresa tra alcuni e decine di nanometri, oltre a delle isole costituite da aggregati nanoparticellari.

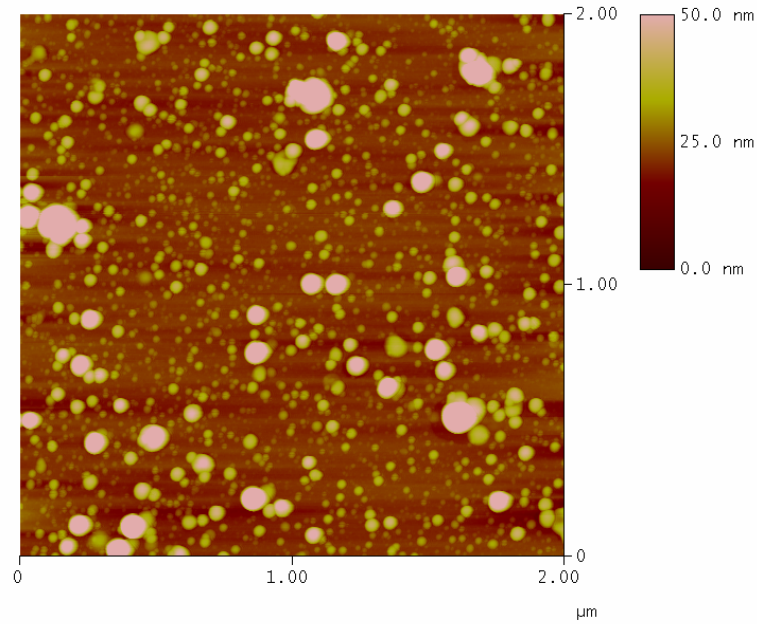


Figura 3.32: Tipica immagine AFM della superficie ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) di un deposito di meno di uno strato di Co su substrato di mica.

I risultati della caratterizzazione dimensionale delle particelle (diametro in piano, D , e altezza, d) sono riassunti nella tabella 3.5, in cui è riportato anche il rapporto d'aspetto D/d quale indicatore della loro forma oblata, conseguenza dell'impatto con il substrato nel processo di deposizione. Anche in questo caso la distribuzione asimmetrica dimensionale dei diametri D può essere opportunamente fittata mediante una funzione di distribuzione log-normale: i valori medi per il Co e il Cu sono risultati 23 nm e 29 nm, rispettivamente. La corrispondente deviazione standard del diametro delle particelle fu quantificata nel 94% del valore medio per entrambi i metalli, mentre è stato assunto il valore mediano, ottenuto determinando quel valore D rispetto al quale l'integrale della distribuzione log-normale risulta uguale per entrambi i lati del valore mediano stesso, come rappresentativo per ulteriori analisi. Anche in questo caso le distribuzioni inerenti alle grandezze d e D/d , rapporto quest'ultimo calcolato per ciascuna particella osservata a partire dai dati sperimentali, non permettevano il fit ad alcuna distribuzione nota. Il massimo delle due grandezze d e D/d (definito come quel valore al di sotto del quale risultano conteggiate il 90% di tutte le particelle) è risultato per il Co $d_{\text{max}}=13\ \text{nm}$ e $(D/d)_{\text{max}}=19$, mentre per il Cu $d_{\text{max}}=19\ \text{nm}$ e $(D/d)_{\text{max}}=19$. In tabella sono riportati i valori mediani delle due grandezze (determinate calcolando la dimensione delle nanoparticelle al di sopra della quale e al di sotto della quale sono conteggiate il 50% di esse) come rappresentativi ai fini di ulteriori

analisi. In particolare $(D/d)_m$ è ottenuto a partire dalle osservazioni sperimentali compiute su ciascuna particella e valutato attraverso il software di analisi d'immagine AFM [54].

Tabella 3.5: Morfologia delle nanoparticelle di Co e Cu espressa in termini dei valori medi: D_m =diametro in piano, d_m =altezza, $(D/d)_m$ =rapporto d'aspetto.

Campione	D_m (nm)	d_m (nm)	$(D/d)_m$
Co	17	3	6
Cu	21	3	6

La dimensione delle nanoparticelle nei film è stata valutata mediante un'analisi della superficie dei depositi ottenuti per tempi di deposizione incrementali, risultando abbastanza simile a quanto ottenuto nei depositi di meno di uno strato. Gli spessori di ciascun film prodotto sono stati determinati mediante profilometria ed i valori ottenuti sono esposti in tabella 3.6.

Tabella 3.6: Spessori medi, t , dei film Co-Cu valutati mediante profilometria.

Composizione reale dei film in frazione volumetrica	t (nm)
$Co_{15}Cu_{85}$	500
$Co_{25}Cu_{75}$	250
$Co_{35}Cu_{65}$	340
$Co_{50}Cu_{50}$	350
$Co_{75}Cu_{25}$	320
$Co_{100}Cu_{00}$	370

L'analisi strutturale ai raggi-X, condotta a temperatura ambiente usando radiazione CuK_{α} , di alcuni dei campioni Co-Cu prodotti per uPLD (i cui grafici sono esposti nella Fig. 3.33) ha permesso di corroborare l'osservata similitudine dimensionale tratta dalle misure AFM attraverso l'applicazione della già citata formula di Sherrer alla larghezza (determinata sulla base del valore di FWHM) del principale picco di diffrazione evidenziato. D'altronde, la similitudine tra le dimensioni delle particelle presenti nel film con quelle presenti nel

singolo strato del medesimo materiale era stata anche già riscontrata dalla correlazione tra analisi AFM e analisi ai raggi X dei film precedentemente prodotti [29,51] con medesima tecnica, sebbene a partire da composizioni di differenti elementi, confermando inoltre la difficoltà delle particelle a coalescere. I pattern di diffrazione hanno permesso di appurare che i film constano di grani nanocristallini con struttura fcc: da quello costituito di solo Cu, come atteso, al film costituito di solo Co, dove non è stata riscontrata evidenza di struttura esagonale compatta hcp, sebbene quest'ultima sia la struttura stabile del cobalto bulk a temperatura ambiente. Nessuna testurizzazione significativa era inoltre rilevabile nei campioni, mentre tracce di ossidi erano inosservabili dai pattern diffrattometrici. A tal fine vi è da sottolineare che le misure sono tutte state condotte entro brevissimo intervallo di tempo dall'avvenuta produzione dei campioni, i quali erano tutti accuratamente preservati sotto vuoto spinto.

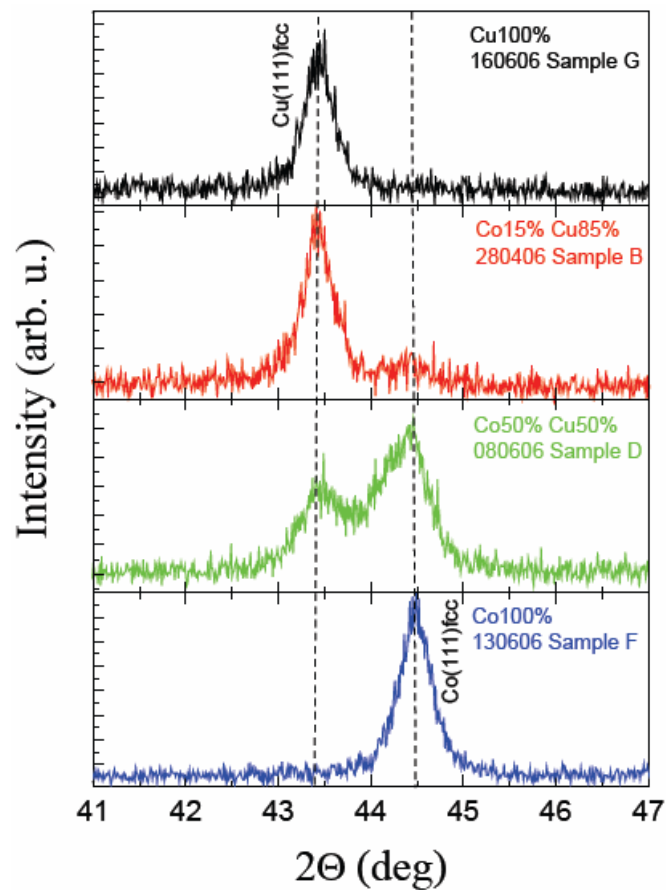


Figura 3.33: Diagrammi della diffrazione a raggi X a temperatura ambiente svolta su alcuni dei campioni Co-Cu prodotti per uPLD. Sono esplicitati gli indici di Miller relativi ai picchi di maggiore intensità delle due componenti.

In Fig. 3.34 è riportata una tipica immagine AFM della superficie del campione $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$. Immagini AFM simili sono state ottenute per i film di ciascuna frazione volumetrica, indicando una buona uniformità morfologica dei depositi. In definitiva, in accordo a quanto già rilevato nei film Ni-Si [29], è possibile concludere che anche i campioni Co-Cu depositati mediante uPLD presentano una struttura che richiama quella di un cavolfiore, costituita da aggregati nanogranulari in cui le nanoparticelle aderiscono le une alle altre conservando la loro individualità. Le nanoparticelle esibiscono sensibili differenze tra il loro diametro in piano D e la loro altezza d , distribuendosi per la gran parte con la loro sezione maggiore parallela al piano del substrato. Tra le stesse è inoltre rilevabile una significativa presenza di volume libero.

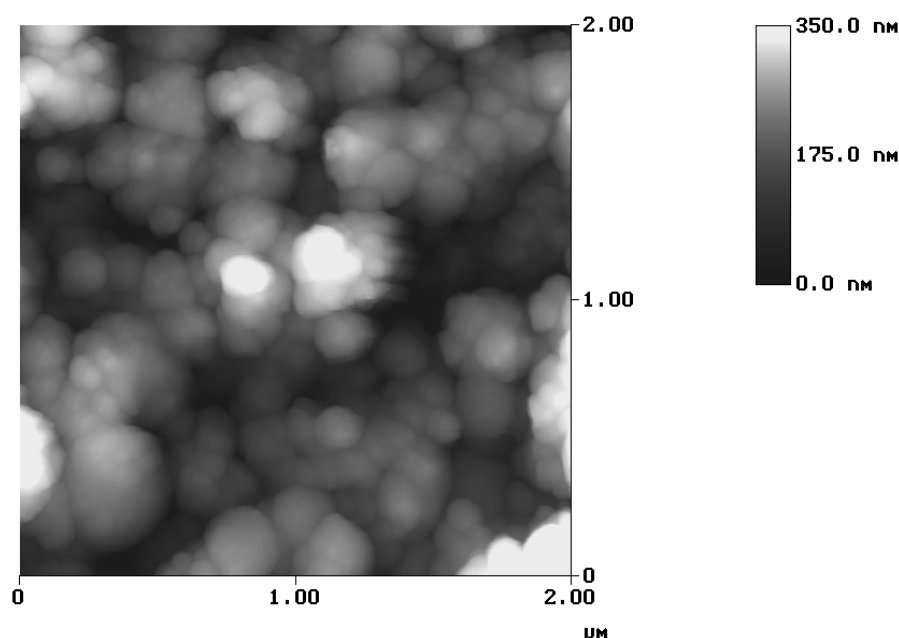


Figura 3.34: Tipica morfologia superficiale presentata da una sezione parallela al substrato di Kapton per il campione $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$.

3.7.2 PROPRIETÀ MAGNETICHE

La dimensione critica di una particella di Co affinché possa considerarsi dotata di singolo dominio magnetico è circa 70 nm [6], un valore che può elevarsi laddove essa presenti una significativa anisotropia di forma. I risultati ottenuti dall'analisi morfologica sulle dimensioni dei diametri delle nanoparticelle consentono dunque di poter considerare queste di singolo dominio. La caratterizzazione magnetica dei film prodotti è stata eseguita adoperando il magnetometro a provino vibrante (VSM, Oxford Instruments Maglab 9 T)

già citato nel paragrafo 3.6.2, applicando il campo magnetizzante nel piano del film alla temperatura di 250 K e 10 K. Il campo coercitivo (H_c) e di saturazione (H_s), la magnetizzazione a saturazione (M_s) e il rapporto a rimanenza (M_r/M_s) sono stati valutati attraverso cicli d'isteresi su ciascun campione e riepilogati in tabella 3.7. I risultati ottenuti presentavano valori molto simili in entrambe le direzioni planari, longitudinale e trasversa.

Tabella 3.7: Caratteristiche magnetiche dei film Co-Cu depositati (campo coercitivo, H_c , campo di saturazione, H_s , magnetizzazione a saturazione, M_s , rapporto a rimanenza, M_r/M_s).

<i>Composizione in frazione volumetrica</i>	<i>T (K)</i>	$\mu_0 H_c$ $\times 10^{-3}$ (T)	$\mu_0 H_s$ (T)	$\mu_0 M_s$ (T)	M_r/M_s
Co ₁₅ Cu ₈₅	10	53	0.6	0.11	0.46
	250	50	0.5	0.13	0.35
Co ₂₅ Cu ₇₅	10	45	0.5	0.40	0.68
	250	23	0.4	0.40	0.62
Co ₃₅ Cu ₆₅	10	38	0.5	0.47	0.69
	250	18	0.4	0.45	0.70
Co ₅₀ Cu ₅₀	10	47	0.5	1.13	0.63
	250	20	0.4	1.10	0.63
Co ₇₅ Cu ₂₅	10	52	0.5	1.47	0.63
	250	20	0.4	1.36	0.64
Co ₁₀₀ Cu ₀₀	10	50	0.5	1.55	0.62
	250	20	0.4	1.42	0.63

Il campione con il più basso valore della concentrazione di Co presenta valori del campo coercitivo e del rapporto a rimanenza relativamente elevati, come predetto dal modello di Stoner-Wohlfarth [56] per una distribuzione random di particelle uniaassiali a singolo dominio non interagenti con rotazione coerente della magnetizzazione totale. In tale modello, il valore del rapporto a rimanenza risulta 0.5 alla temperatura di 0 K. Il valore inferiore a 0.5 riscontrato nel campione Co₁₅Cu₈₅ può essere connesso alla anisotropia di forma presentata dalle nanoparticelle (le quali - costituite da Co fcc come esaminato nel precedente paragrafo - nel piano parallelo al substrato tendono ad assumere forma circolare) e alla temperatura, oltre naturalmente alle non trascurabili interazioni dipolari agenti nel film. L'anisotropia di forma è particolarmente importante in nanostrutture magnetiche costituite da materiali magnetici soft. Il comportamento magnetico nei film al passaggio dalla frazione volumetrica magnetica del 15% al 25% si discosta naturalmente

dai valori esibiti dal modello anzidetto: alla temperatura di 250 K è osservabile un forte decremento della coercizione con un contemporaneo incremento del rapporto a rimanenza. Questi valori tendono poi a permanere anche alle frazioni volumetriche più elevate, come le evoluzioni delle curve di magnetizzazione esibite in Fig. 3.35 chiaramente mostrano.

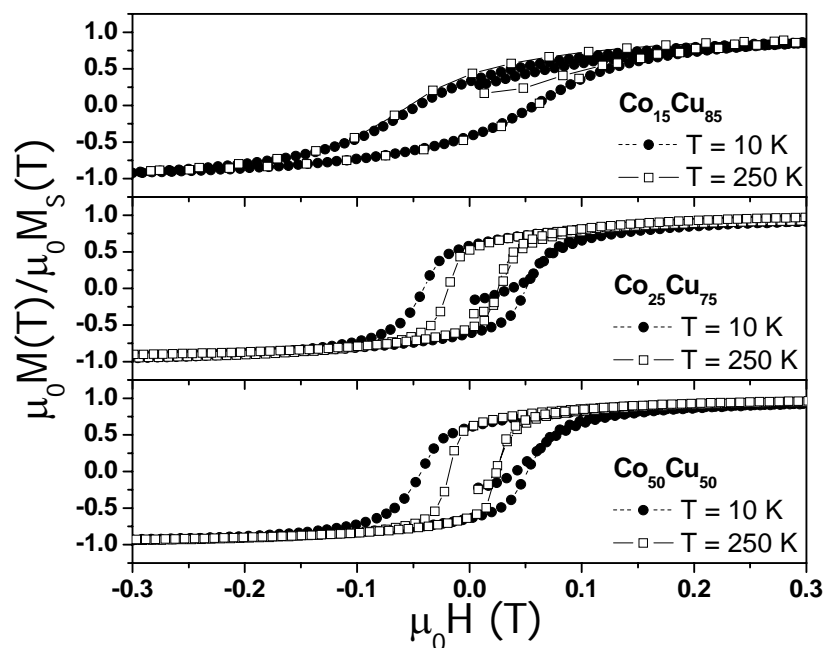


Figura 3.35: Cicli d'isteresi normalizzati di alcuni dei film nanogranulari Co-Cu misurati alle temperature di 10 K e 250 K.

La deviazione dal comportamento ideale in questi sistemi reali prodotti per uPLD è probabilmente da ascrivere alle forti interazioni interparticella, in mancanza di una marcata testurizzazione cristallografica nei film come rimarcato nel precedente paragrafo. Per sistemi con orientazione random degli assi di anisotropia è stata predetta una riduzione del valore di coercizione H_c al crescere della concentrazione di particelle magnetiche, attraverso sia simulazioni con metodo Montecarlo [36,38] che mediante verifiche sperimentali [57]. Invece, in sistemi granulari - dove interazioni dipolari e di scambio possono simultaneamente essere attive - i risultati di modelli numerici hanno indicato che sia la coercizione che il rapporto a rimanenza incrementano con l'aumento dell'accoppiamento di scambio, laddove questi non sia uniforme [37]. Nel caso dei film oggetto di questo studio, il quadro microstrutturale già emerso delinea questi come

costituiti da aggregati di nanoparticelle intercalati da non trascurabile volume libero. All'interno degli aggregati le particelle magnetiche possono interagire più o meno intensamente attraverso accoppiamento di scambio, in accordo alla distanza che le separa. La dimensione delle nanoparticelle costituenti i film è comunque più grande della lunghezza di scambio (la lunghezza al di sotto della quale interazioni di scambio atomiche dominano i tipici campi magnetostatici, e che per il Co a temperatura ambiente ha valore di 2 nm), comportando quindi un'interazione di questo tipo più moderata. Gli aggregati - nei quali l'intensità dell'accoppiamento di scambio tra le nanoparticelle magnetiche presenti è senz'altro in relazione alla concentrazione di Co del film in considerazione - tenderanno nel loro complesso a comportarsi come singole particelle dotate di asse di facile magnetizzazione disposto randomicamente e interagiranno l'un l'altro attraverso interazioni dipolari: interazioni che, per distribuzioni random di particelle, generalmente tendono a decrementare il valore della rimanenza al crescere della concentrazione della componente magnetica. Nei film prodotti per uPLD, l'aumento della concentrazione della componente magnetica determina però l'incremento del numero di queste nanoparticelle presenti nel singolo aggregato, e dunque un loro progressivo avvicinamento, con un contemporaneo incremento delle interazioni di scambio attraverso la superficie di quelle a più stretto contatto - incremento in ogni caso moderato, data la considerevole dimensione delle particelle rispetto alla lunghezza di scambio, come già asserito -. Le interazioni di scambio interparticella negli agglomerati, più intense nel passaggio dalla concentrazione del 15% di Co al 25%, appaiono dunque atte ad elevare il valore della rimanenza, dato che esse favoriscono l'allineamento ferromagnetico degli aggregati e tendono ad allungare verticalmente i cicli d'isteresi lungo la direzione del campo esterno [58]. Le magnetizzazioni delle nanoparticelle nell'aggregato possono puntare comunque in direzioni leggermente differenti, determinando stati magnetici non uniformi all'interno dello stesso e/o sulla sua superficie. Considerando che gli effetti delle interazioni dipolari e di scambio non sono sempre additivi, è possibile quindi congetturare che sia la prevalenza dell'accoppiamento di scambio - confermata anche dalla quasi invarianza dei valori di rapporto a rimanenza con la temperatura per frazioni volumetriche della componente magnetica superiori al 25% - a determinare la *squareness* che si osserva nei cicli di magnetizzazione (Fig. 3.35 e 3.36) e che caratterizza così peculiarmente i film prodotti per uPLD.

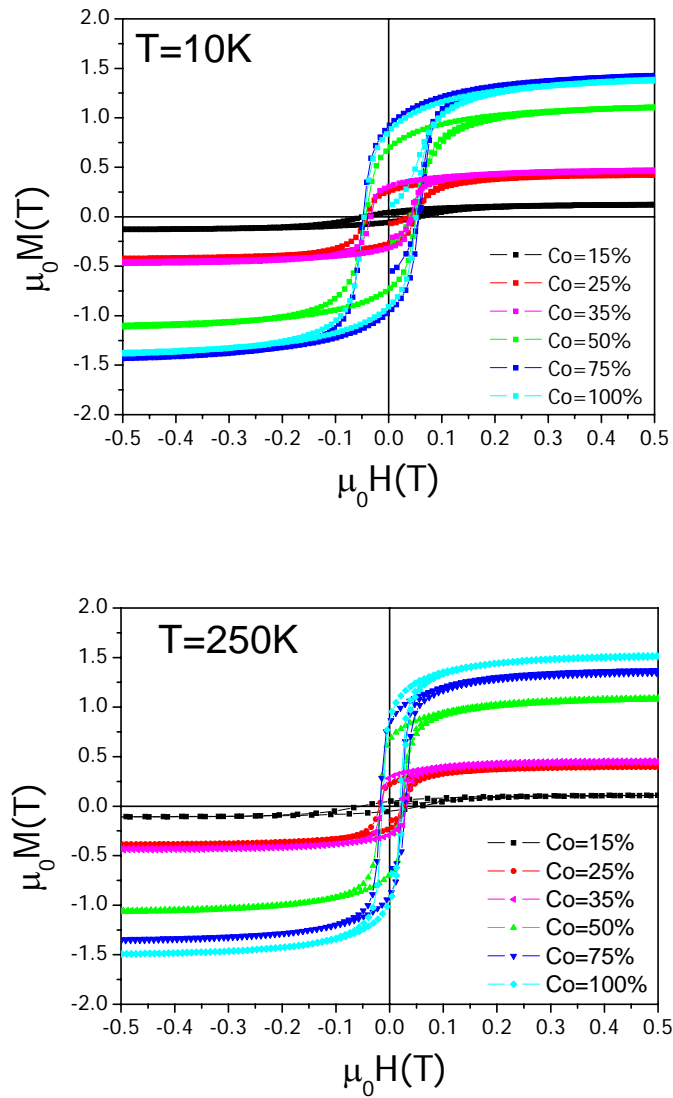


Figura 3.36: Cicli d'isteresi M-H misurati sui vari film uPLD Co-Cu alle temperature di 10 K (in alto) e 250 K (in basso).

3.7.3 CARATTERIZZAZIONE MAGNETORESISTIVA

Le misure di magnetotrasporto sono state condotte impiegando il VSM equipaggiato con una sonda statica per la misura delle proprietà elettriche, così come già descritto nel paragrafo 3.6.3. All'estremità della stessa viene connesso, mediante un chip di supporto, il dispositivo delle quattro punte collineari (vedasi Fig. 3.26), che permette, attraverso il generatore di corrente (Keithley 2400), di convogliare nel film un flusso di corrente fissato a 2 mA e di rilevare, attraverso il nanovoltmetro digitale (Keithley 182), la differenza di potenziale relativa (secondo lo schema in Fig. 3.24). I due strumenti digitali sono

controllati via software da un computer, il quale consente contemporaneamente di fissare nel VSM il valore del campo magnetico da applicare e regolare la temperatura del criostato. Il range di spessore dei film investigati è tale da poter considerare la corrente fluire longitudinalmente al piano degli stessi. Nei valori resistivi non sono stati evidenziati effetti termici riconducibili al transito di correnti di valore inferiore a 6 mA. La resistività iniziale a campo nullo ρ_0 dei film al variare della frazione volumetrica di cobalto X_{Co} è riportata in Fig. 3.37 per le tre temperature di misura fissate: 10, 100 e 250 K. I valori della resistività ai due estremi della scala delle concentrazioni risultano di circa un ordine di grandezza più elevati dei valori riscontrabili nel puro materiale bulk cristallino ($\approx 1.7 \times 10^{-8} \Omega m$ per il Cu e $\approx 6.2 \times 10^{-8} \Omega m$ per il Co, alla temperatura ambiente). Tale difformità è da ascrivere alla natura granulare del materiale, che incrementa lo scattering degli elettroni di conduzione alla superficie delle particelle in contatto, oltre che alla presenza di non trascurabile volume libero nel film. Risulta chiaramente evidenziabile un comportamento non monotono, caratterizzato da un massimo a circa $X_{Co}=25\%$ e da un valore della resistività praticamente costante per $X_{Co}>50\%$. Tale comportamento è stato già rilevato in leghe binarie, dove ciascun componente può essere considerato come un'impurezza rispetto agli ioni dell'altro costituente [46]. Nel materiale sotto esame è la presenza del Co, meno conduttivo, ad ostacolare il flusso degli elettroni di conduzione lungo i cammini costituiti da aggregati vicini, ostacoli naturalmente rimossi alla soglia percolativa, dove è possibile ritenere siano configurati nel materiale cammini conduttivi di solo Cu e di solo Co. Oltre la soglia di percolazione magnetica, si determina generalmente una riduzione della resistività nello stato ferromagneticamente ordinato [59]. I valori di resistività, per ciascuna concentrazione, crescono all'aumentare della temperatura, come consuetamente avviene nelle leghe bimetalliche.

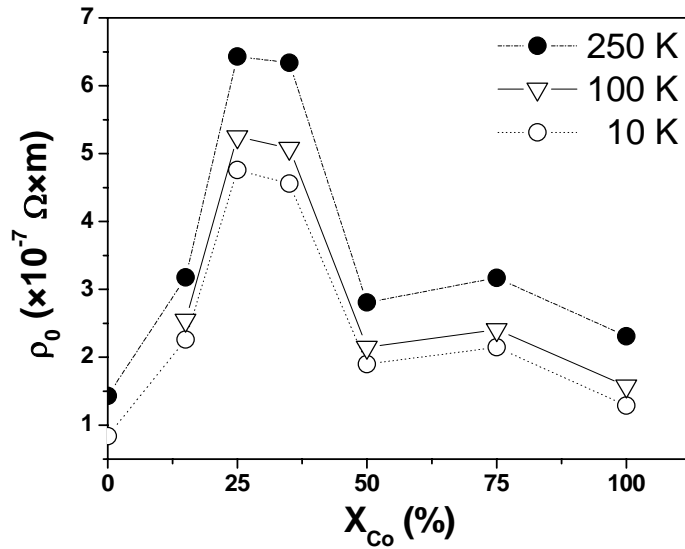


Figura 3.37: Resistività a campo nullo e a temperatura fissata dei film uPLD Co-Cu prodotti alle diverse frazioni volumetriche. L'incertezza sulle misure è racchiusa dal dot che contraddistingue il valore di ciascuna singola misura nel grafico. Le curve rappresentano soltanto una guida per una più opportuna visione.

Le misure magnetoresistive sono state condotte alle diverse temperature applicando campi magnetici sino a valori di 5 T e correnti di 2 mA nelle geometrie longitudinale, trasversa e perpendicolare. Le prime due geometrie presentano il campo applicato nel piano del film, con la corrente che fluisce nel primo caso lungo la stessa direzione del campo, nel secondo caso ortogonalmente ad essa; la terza geometria, invece, presenta il campo applicato nella direzione esterna al piano del film, perpendicolarmente ad esso ed alla direzione della corrente. Il rapporto magnetoresistivo, per una fissata temperatura, è stato già definito nel paragrafo 3.6.3. Applicando il campo magnetico in un ciclo $0 \rightarrow +5\text{T} \rightarrow 0 \rightarrow -5\text{T}$, nessuna rimarchevole isteresi nelle curve magnetoresistive era riscontrabile nei limiti di risoluzione dell'apparato sperimentale impiegato. In Fig. 3.38 sono riportate le curve di magnetoresistenza longitudinale a 250 K dei film alle diverse concentrazioni di Co prodotte. Due distinti comportamenti sono evidenziabili: per concentrazioni di Co sino al 35% è possibile osservare soltanto valori negativi del rapporto magnetoresistivo, mentre per concentrazioni maggiori la magnetoresistenza assume valori positivi nel range di bassi campi applicati, per poi cambiare segno e assumere andamento decrescente, determinando nelle curve ottenute una caratteristica forma ad “ala”, già evidenziata in letteratura [48].

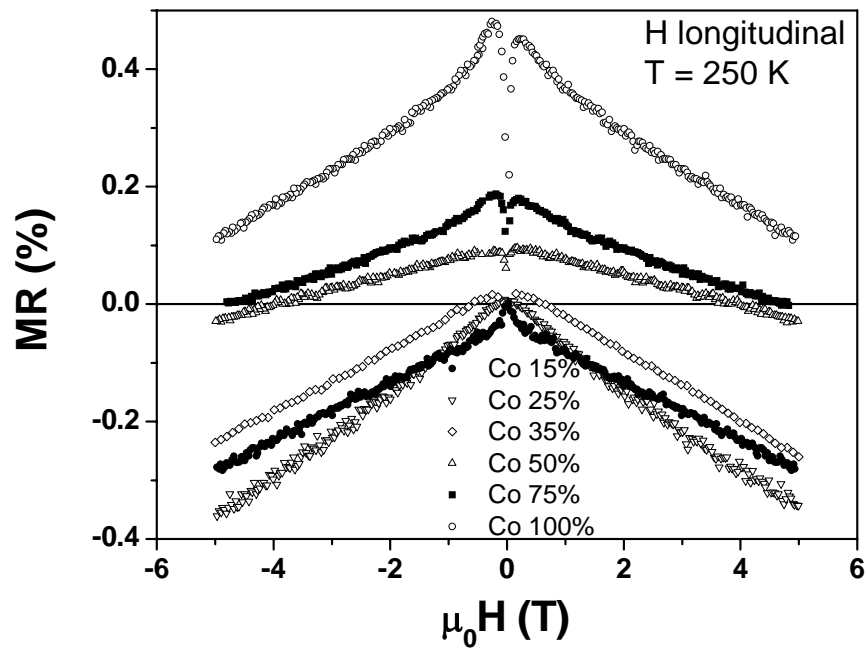


Figura 3.38: Curve di magnetoresistenza longitudinale dei film nanoparticellari Co-Cu prodotti per uPLD. Le misure sono state eseguite alla temperatura fissata di 250 K

La magnetoresistenza osservata nel campione $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$ non dipende dalla direzione relativa tra il campo applicato e la corrente, come può evincersi dalle Fig. 3.39 e 3.40, sia alla temperatura di 10 K che a quella di 250 K. Le curve risultano infatti negative per tutte le direzioni del campo – longitudinale, trasversa e perpendicolare – con un'ampiezza del rapporto magnetoresistivo considerevolmente più elevata a 10 K rispetto al corrispondente valore a 250 K, coerentemente con la diminuzione a bassa temperatura degli effetti dovuti allo scattering da fononi e magnoni. Ad alti campi, inoltre, le curve sostanzialmente si sovrappongono, denotando comportamento magnetoresistivo essenzialmente isotropico. Magnetoresistenza negativa isotropica è carattere distintivo della presenza di un effetto magnetoresistivo gigante in sistemi magnetici granulari, sebbene l'ampiezza di tale effetto, come in questo caso, possa non essere elevata. In tali sistemi, per concentrazioni minori della soglia di percolazione ferromagnetica, grandi valori di GMR sono generalmente associati con la presenza di regioni magnetiche di singolo dominio estremamente piccole, come anticipato nel capitolo 1. Diversi lavori presenti in letteratura [60,61] sono in accordo nell'evidenziare che l'intensità dell'effetto GMR in film magnetici nanogranulari similari mostra un massimo in funzione della

concentrazione della specie ferromagnetica vicino al valore del 15% a bassa temperatura. Questo massimo si sposta progressivamente verso valori più elevati al crescere della temperatura [62].

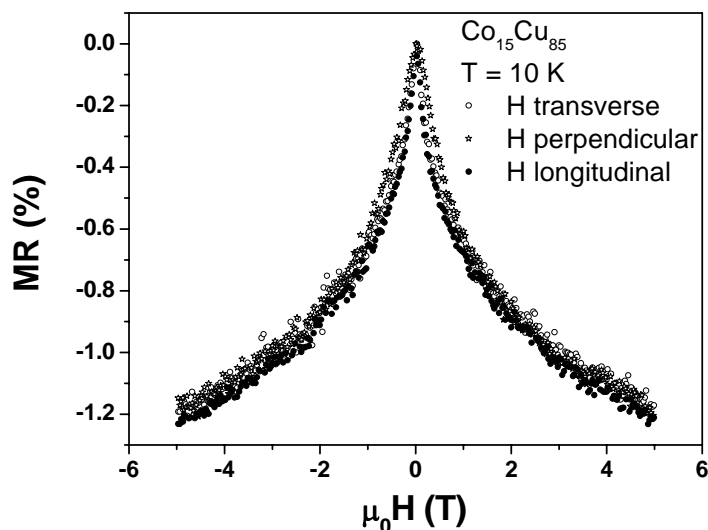


Figura 3.39: Curve di magnetoresistenza del film nanoparticellare $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$ alla temperatura di 10 K.

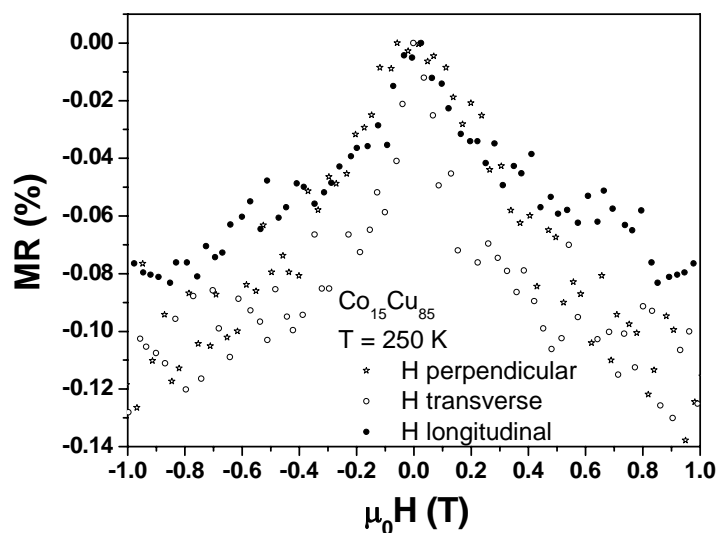


Figura 3.40: Curve di magnetoresistenza del film nanoparticellare $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$ alla temperatura di 250 K. Sebbene il rumore di fondo legato al basso valore della corrente impiegata rende poco definito l'andamento delle curve, queste tendono comunque a sovrapporsi, denotando l'atteso carattere isotropo tipico della GMR di sistemi eterogenei granulari.

L'effetto GMR decresce inoltre con l'incremento della concentrazione della componente magnetica, come chiaramente mostrato in Fig. 3.41 , dove sono esibite le misure di magnetoresistenza perpendicolare alla temperatura di 10 K per le percentuali di Co del 15% e del 25%. Nella successiva Fig. 3.42 sono esibite le curve magnetoresistive relative alla geometria perpendicolare di tutti i campioni: nessuna di tali curve presenta la caratteristica forma ad ala. Inoltre, nello stesso grafico è possibile notare che, mentre le curve magnetoresistive dei campioni alle frazioni volumetriche di Co sino al 35% non saturano ai campi più elevati, quelle relative ai campioni con contenuto di Co superiore al 35% raggiungono chiaramente la saturazione. Si consideri che, oltre la frazione volumetrica corrispondente alla soglia di percolazione ferromagnetica (20-25%) [41,60], dove la densità di impacchettamento delle nanoparticelle magnetiche e l'accoppiamento di scambio intergranulare è adeguato allo sviluppo di una fase ferromagnetica, la magnetoresistenza anisotropa - anche presente nei sistemi granulari che esibiscono GMR - aumenta. Generalmente, l'AMR in sistemi granulari è osservata come un effetto di magnetoresistenza addizionale derivante dai grani dotati di maggiori dimensioni [63]. Pertanto, il comportamento magnetoresistivo dipendente dall'orientazione del campo magnetico dei campioni con concentrazione di Co superiore al 35% può essere identificato come AMR, come chiaramente identificabile in Fig. 3.43 per il campione costituito da sole nanoparticelle di Co.

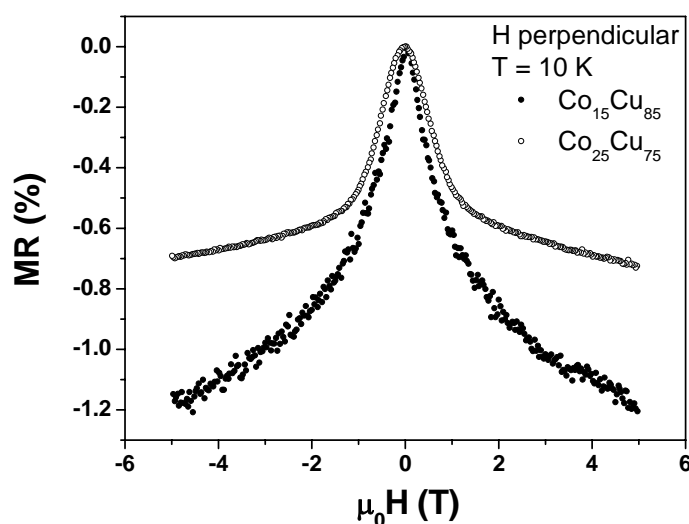


Figura 3.41: Curve di magnetoresistenza perpendicolare dei film nanogranulari Co-Cu prodotti per uPLD alle concentrazioni del 15% e 25% di Co. Le misure sono state eseguite alla temperatura fissata di 10 K.

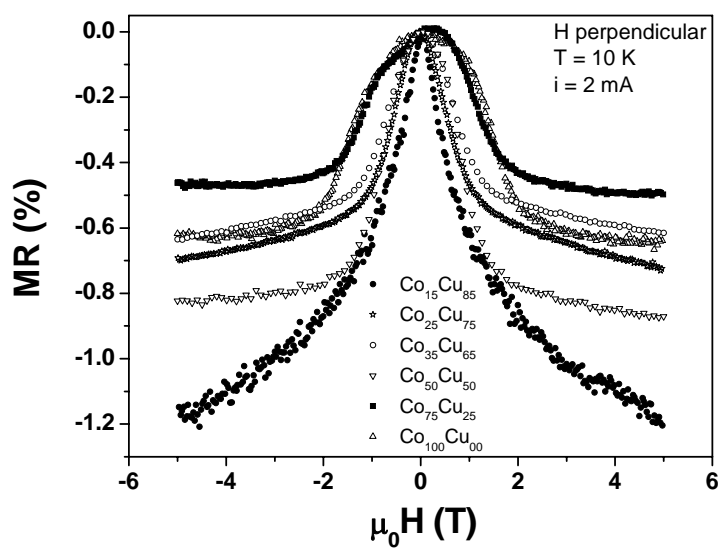


Figura 3.42: Curve di magnetoresistenza perpendicolare dei film nanoparticellari Co-Cu prodotti per uPLD. Le misure sono state eseguite alla temperatura fissata di 250 K.

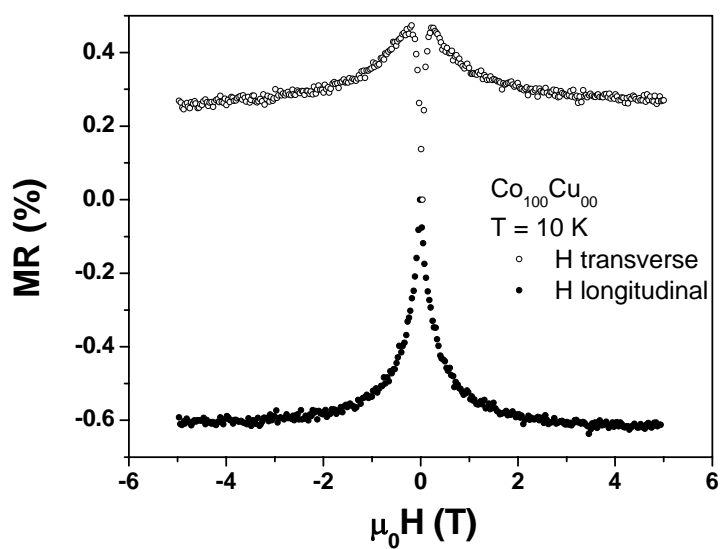


Figura 3.43: Curve di magnetoresistenza del film nanoparticellare $\text{Co}_{100}\text{Cu}_{00}$. Le misure sono state eseguite alla temperatura fissata di 10 K.

In realtà, il contributo dell'effetto magnetoresistivo anisotropo - il quale usualmente domina a campi bassi e satura abbastanza rapidamente con l'incremento del campo

magnetico applicato [64] - è già rilevabile nel campione con contenuto di Co al 25%. Infatti, nella Fig. 3.44 la curva relativa alla configurazione longitudinale a 250 K non si sovrappone, ad alti campi, a quelle risultanti dalle altre due geometrie di misura. Tale contributo anisotropo non possiede però in questo caso intensità sufficiente ad innalzare positivamente i valori del rapporto magnetoresistivo a campi bassi.

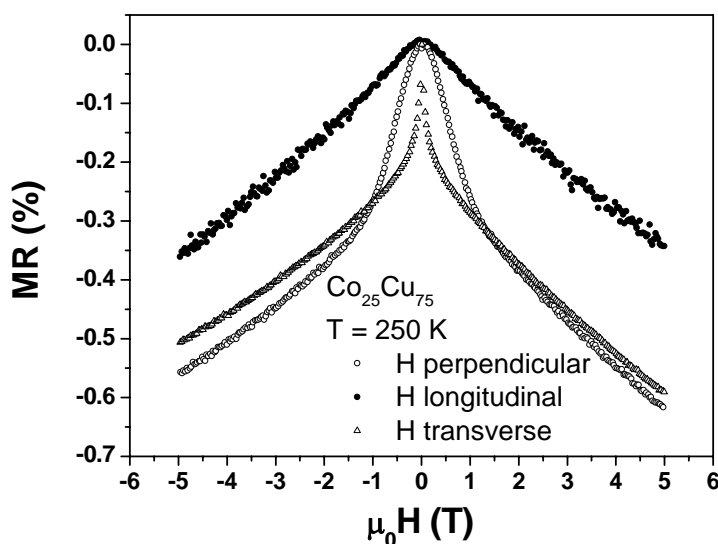


Figura 3.44: Curve di magnetoresistenza del film nanoparticellare $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}$. Le misure sono state eseguite alla temperatura fissata di 250 K.

Nei grafici magnetoresistivi sin qui esposti appare evidente come, per bassi valori di campo applicato, le curve risultanti dalla geometria fuori dal piano giacciono visibilmente all'esterno delle curve ottenute nella configurazione in piano (almeno per i film prodotti alle frazioni volumetriche sotto la soglia percolativa) dimostrando come sussista maggiore difficoltà nell'allineamento dei momenti magnetici costituenti le fonti di scattering allorché si applichi un campo magnetico esterno perpendicolare al film. Questo comportamento delle proprietà magnetoresistive, fortemente sensibili ai dettagli della microstruttura, denota l'anisotropia di forma che contraddistingue le nanoparticelle o le regioni magnetiche responsabili dell'azione di spin scattering degli elettroni di conduzione, anisotropia di forma che, come desunto dall'analisi morfologica, è caratteristica peculiare delle nanoparticelle costituenti i film prodotti mediante tecnica uPLD. Naturalmente, è ragionevole supporre che particelle più piccole abbiano rapporto d'aspetto minore. Questo

sarebbe equivalentemente affermabile anche nel caso in cui, quali artefici dello spin scattering degli elettroni di conduzione che origina la GMR rilevata, potessero essere considerate le piccole regioni di coerenza magnetica che - causa il disordine strutturale del materiale e il volume libero presente in esso - si configurassero sulla superficie delle nanoparticelle presenti nei film uPLD, e non le stesse nanoparticelle più piccole disperse tra i grani di maggior dimensione. Dato che la magnetoresistenza sonda il campione localmente, a differenza della magnetizzazione che invece fondamentalmente rispecchia il comportamento globale dei cluster ferromagnetici più grossi, il diverso arrotondamento delle curve magnetoresistive perpendicolari relative alle differenti concentrazioni di Co a bassi campi, osservabile nella Fig. 3.42, potrebbe riflettere il fatto che, al crescere della frazione volumetrica di Co nel film, nanoparticelle in numero crescente, con rapporti d'aspetto sempre più grandi, siano coinvolte nel processo magnetoresistivo. Ciò sarebbe confermato dalla quasi piena sovrapposizione delle curve relative al campione con concentrazione di Co al 15% (vedasi Fig. 3.39), nel quale la GMR è da ricondurre allo spin-scattering da piccole particelle o da regioni magneticamente coerenti, mentre, come arguibile dalla Fig. 3.42, per $X_{Co} > 50\%$ l'allargamento e arrotondamento delle curve magnetoresistive perpendicolari a bassi campi non procede ulteriormente. Oltre il 50% di Co, l'effetto AMR si manifesta pienamente, coinvolgendo sostanzialmente la totalità delle nanoparticelle più grandi. La Fig. 3.45 mostra un altro interessante meccanismo magnetoresistivo attivo nei campioni a più elevata concentrazione di componente magnetica, un meccanismo definito da Gerber ed altri [65] come "paraprocesso". Esso è rilevabile a valori elevati di campo applicati in quei campioni che presentano magnetoresistenza anisotropa, manifestandosi come un decremento del rapporto magnetoresistivo. Lo si rileva a valori finiti della temperatura, dove è richiesta l'applicazione di un elevato valore di campo per superare le fluttuazioni termiche e condurre il sistema alla sua piena saturazione magnetica. Questo "paraprocesso" magnetoresistivo ad alti campi è negativo, isotropico e dipende dalla temperatura, scomparendo nel limite di basse temperature, come chiaramente si evince dalla stessa Fig. 3.45. Non può confondersi con l'effetto GMR, in quanto quest'ultimo, come detto, aumenta la propria intensità a parità di campo applicato al diminuire della temperatura, mentre invece la magnetizzazione intragranulare spontanea a bassa temperatura è saturata e nessun contributo magnetoresistivo può attendersi dalla magnetizzazione forzata.

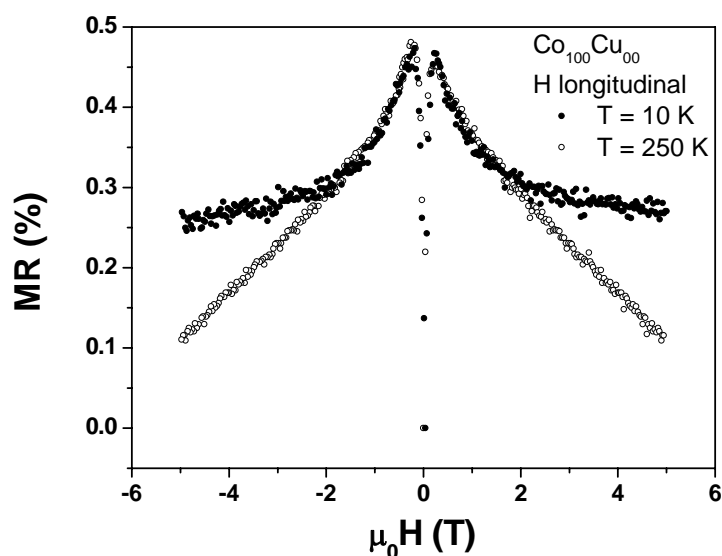


Figura 3.45: Curve di magnetoresistenza longitudinale del film nanoparticellare $\text{Co}_{100}\text{Cu}_{00}$. Le misure sono state eseguite alla temperatura fissata di 10 K e 250 K.

3.8 PRODUZIONE FILM SOTTILI NANOGRANULARI Fe-Ag

Anche i film bimetallici nanogranulari Fe-Ag sono stati realizzati attraverso tecnica uPLD, impiegando il sistema laser già descritto nel paragrafo 3.6 munito dei seguenti parametri di deposizione: fluenza dell'impulso laser $\approx 0.6 \text{ Jcm}^{-2}$; durata dell'impulso 0.3 ps; lunghezza d'onda della radiazione laser 527 nm; rate di ripetizione 33 Hz. Il target era costituito da settori individuali combinati dell'elemento magnetico (99.9% Fe) e di quello non magnetico (99.9% Ag), nella forma di piatti affiancati e montati su un holder rotante con velocità di circa 25 rpm. La deposizione è avvenuta a temperatura ambiente in una camera da vuoto, evacuata ad una pressione residua $\leq 10^{-5} \text{ Pa}$, su substrati di Silicio (100) posizionati parallelamente al target ad una distanza di 30 mm. Anche in questo caso la forma assunta dai campioni è rettangolare, con dimensioni di $10 \times 4 \text{ mm}^2$. Il tempo di deposizione impiegato per ottenere ciascuno di essi era di un'ora. Sono state condotte analisi preliminari delle nanoparticelle prodotte dall'ablazione di target costituiti da un singolo elemento (solo Fe o solo Ag), in condizioni di deposizione identiche a quelle poi usate per ottenere i film, ciò al fine di valutare, per ciascun elemento, l'efficienza di deposizione. In questo modo è possibile ricavare una stima appropriata del tempo di permanenza del fascio laser su ciascuna regione del target, nelle condizioni di deposizione

combinata, così da ottenere nei film le frazioni volumetriche desiderate. In accordo con la letteratura preesistente [49,50], e a differenza di quanto ottenuto nel caso Co-Cu, è stato osservato un rate di deposizione circa doppio della componente di Ag rispetto all'elemento Fe. Il controllo del rate di deposizione e la valutazione della disposizione geometrica dei singoli settori componenti il multi-target - dalla quale poteva anche evincersi lo spessore della traccia lasciata dall'impulso laser sulla superficie del target unitamente alla larghezza della piccola zona di separazione tra i due settori componenti (vedasi Fig. 3.31) - eseguita anche basandosi sulle immagini scannerizzate del target bicomponente successivamente al suo impiego, hanno condotto a quantificare l'accuratezza della frazione volumetrica nei film in $\pm 3\%$. Le concentrazioni dei campioni prodotte erano però questa volta limitate al 15, 25 e 50% della componente magnetica; inoltre, i film non erano sottoposti ad alcun processo termico di post-deposizione. Sebbene siano realmente pochi gli elementi metallici con cui il Fe risulta essenzialmente immiscibile, il diagramma di fase all'equilibrio della lega Fe-Ag mostra che nessun componente forma una soluzione liquida o solida oppure composti intermetallici a causa dell'elevato valore positivo del calore di formazione ($+28 \text{ kJ/mol}$) [66]. La mutua solubilità di Fe e Ag risulta infatti trascurabile ($<1 \text{ ppm}$) a temperatura ambiente [67]. La segregazione tra i due elementi è inoltre legata anche ad altri parametri fisici, come il *mismatch* reticolare, pari a circa il 2%, e il diverso valore dell'energia libera superficiale (per il Fe 2.73 J/m^2 , mentre per l'Ag 1.30 J/m^2).

3.8.1 ANALISI MORFOLOGICA

Le dimensioni caratteristiche delle nanoparticelle costituenti i film uPLD Fe-Ag e la loro distribuzione dimensionale sono state determinate impiegando l'AFM in tapping mode con le modalità già indicate nel paragrafo 3.6.1. Anche in questo caso, sono state svolte analisi per ciascun singolo elemento su depositi di spessore minore del singolo strato eseguiti su substrato di mica. Un'immagine di tali depositi per la componente magnetica è esibita in Fig. 3.46. Anche in questo caso, come già evidenziato per i sistemi Co-Cu, si osservano un grande numero di nanoparticelle disperse, di taglia compresa tra alcuni e decine di nanometri, oltre a delle isole costituite da aggregati nanoparticellari, a riprova dell'efficacia di tale tecnica innovativa nella produzione di nanoparticelle e loro aggregati.

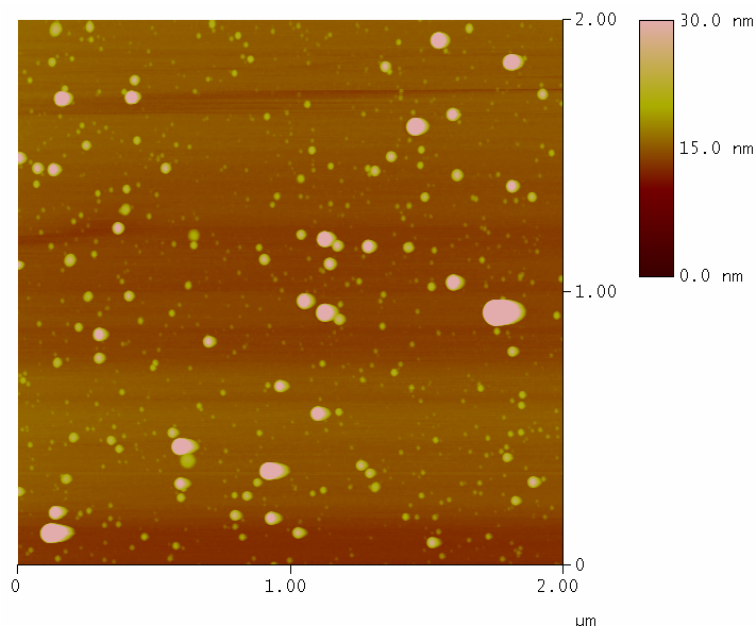


Figura 3.46: Tipica immagine AFM della superficie ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) di un deposito di meno di uno strato di Fe su substrato di mica.

I risultati della caratterizzazione dimensionale delle particelle (diametro in piano, D , e altezza, d) sono riassunti nella tabella 3.8, in cui è riportato anche il rapporto d'aspetto D/d quale indicatore della loro forma oblata, conseguenza dell'impatto con il substrato nel processo di deposizione. Anche in questo caso la distribuzione asimmetrica dimensionale dei diametri D può essere opportunamente fittata mediante una funzione di distribuzione log-normale: i valori medi per il Fe e l'Ag sono risultati 17 nm e 16 nm, rispettivamente. La corrispondente deviazione standard del diametro delle particelle fu quantificata nel 15% del valore medio per entrambi i metalli, mentre è stato assunto il valore mediano, ottenuto determinando quel valore D rispetto al quale l'integrale della distribuzione log-normale risulta uguale per entrambi i lati del valore mediano stesso, come rappresentativo per ulteriori analisi. Anche in questo caso le distribuzioni inerenti alle grandezze d e D/d non permettevano il fit ad alcuna distribuzione nota. Il massimo delle due grandezze d e D/d (definito come quel valore al di sotto del quale risultano conteggiate il 90% di tutte le particelle) è risultato per il Fe $d_{\text{max}}=7\ \text{nm}$ e $(D/d)_{\text{max}}=18$, mentre per l'Ag $d_{\text{max}}=2\ \text{nm}$ e $(D/d)_{\text{max}}=85$. In tabella sono riportati i valori mediani delle due grandezze (determinate calcolando la dimensione delle nanoparticelle al di sopra della quale e al di sotto della quale sono conteggiate il 50% di esse) come rappresentativi ai fini di ulteriori analisi. In

particolare $(D/d)_m$ è ottenuto a partire dalle osservazioni sperimentali compiute su ciascuna particella e valutato attraverso il software di analisi d'immagine AFM.

Tabella 3.8: Morfologia delle nanoparticelle di Fe e Ag espressa in termini dei valori mediani: D_m =diametro in piano, d_m =altezza, $(D/d)_m$ =rapporto d'aspetto.

Campione	D_m (nm)	d_m (nm)	$(D/d)_m$
Fe	17	2	11
Ag	16	1	20

La dimensione delle nanoparticelle nei film è stata valutata mediante un'analisi della superficie dei depositi ottenuti per tempi di deposizione incrementali, risultando abbastanza simile a quanto ottenuto nei depositi di meno di uno strato. La similitudine tra le dimensioni delle particelle presenti nel film con quelle presenti nel singolo strato del medesimo materiale era stata anche già riscontrata dalla correlazione tra analisi AFM e analisi ai raggi X dei film precedentemente prodotti [29,55] con medesima tecnica, sebbene a partire da composizioni di differenti elementi, confermando inoltre la difficoltà delle particelle a coalescere. In un sistema Fe-Ag la separazione della fase è molto difficile da identificare per due ragioni: la prima è che il numero atomico Z del Fe è molto più piccolo di quello dell'Ag, rendendo il segnale proveniente dalla fase Fe più difficile da rilevare, particolarmente alle frazioni volumetriche più basse di questo componente; la seconda è che le linee spettrali dell' α -Fe si sovrappongono con alcune delle linee dell'Ag, rendendo l'identificazione della fase Fe estremamente difficoltosa con lo spettrometro in dotazione. Si è dunque deciso di non esibire i risultati diffrattometrici per questi campioni. In Fig. 3.47 è riportata una tipica immagine AFM della superficie del campione $\text{Fe}_{15}\text{Ag}_{85}$. Immagini AFM simili sono state ottenute per i film di ciascuna delle tre frazioni volumetriche prodotte, indicando anche per tali sistemi una buona uniformità morfologica dei depositi. Gli spessori di ciascun film prodotto sono stati determinati mediante profilometria ed i valori ottenuti sono esposti in tabella 3.6. Quindi, in accordo a quanto già rilevato nei film Ni-Si [29] e Co-Cu, è possibile concludere che anche i campioni Fe-Ag depositati mediante uPLD presentano una struttura che richiama quella di un cavolfiore, costituita da aggregati nanogranulari in cui le nanoparticelle aderiscono le une alle altre

conservando la loro individualità. Le nanoparticelle esibiscono sensibili differenze tra il loro diametro in piano D e la loro altezza d , distribuendosi alquanto ordinatamente con la loro sezione maggiore parallela al piano del substrato. Tra le stesse è inoltre rilevabile la presenza di volume libero.

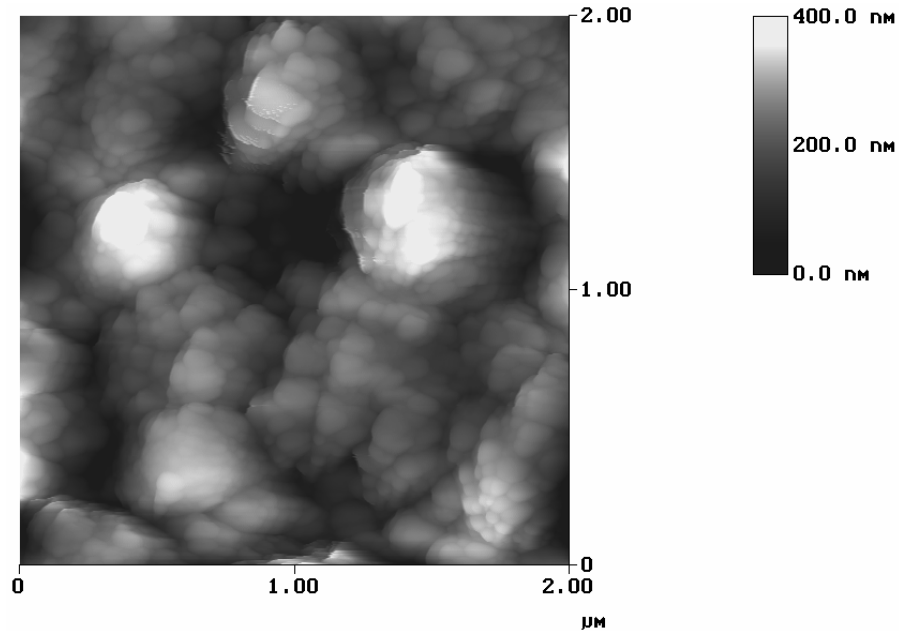


Figura 3.47: Tipica morfologia superficiale presentata da una sezione parallela al substrato di Silicio (100) per il campione $\text{Fe}_{15}\text{Ag}_{85}$.

3.8.2 PROPRIETÀ MAGNETICHE

Il diametro misurato delle nanoparticelle magnetiche costituenti i film Fe-Ag è più piccolo o comparabile alla dimensione critica di singolo dominio, che per il Fe ha il valore di 14 nm [6] nel caso di nanoparticelle sferiche prive di anisotropia di forma. Quando quest'ultima diviene significativa, le particelle possono conservare le caratteristiche di singolo dominio magnetico anche per dimensioni maggiori della loro controparte sferica. Risulta plausibile dunque concludere che le nanoparticelle di Fe in questi film uPLD siano di singolo dominio. Sono proprio tali caratteristiche di singolo dominio a determinare, nei campioni sotto esame, le proprietà magnetiche ottenute dalle misure svolte mediante il VSM già citato nel paragrafo 3.6.2. Il campo magnetizzante è stato applicato nel piano del film alla temperatura di 250 K e 10 K. Il campo coercitivo (H_c) e di saturazione (H_s), la magnetizzazione a saturazione (M_s) e il rapporto a rimanenza (M_r/M_s) sono stati valutati attraverso cicli d'isteresi su ciascun campione e sintetizzati nella tabella 3.9. I risultati

ottenuti presentavano valori molto simili in entrambe le direzioni planari, longitudinale e trasversa.

Tabella 3.9: Caratteristiche magnetiche (campo coercitivo, H_c , campo di saturazione, H_s , magnetizzazione a saturazione, M_s , rapporto a rimanenza, M_r/M_s) alle temperature di 10 K e 250 K dei film nanogranulari di $\text{Fe}_x\text{Ag}_{100-x}$ aventi differenti spessori t .

<i>Composizione in frazione volumetrica</i>	<i>t (nm)</i>	<i>T (K)</i>	$\mu_0 H_c$ $\times 10^{-3} \text{ (T)}$	$\mu_0 H_s$ $\times 10^{-1} \text{ (T)}$	$\mu_0 M_s$ (T)	M_r/M_s
$\text{Fe}_{15}\text{Ag}_{85}$	900	10	23	9	0.20	0.57
		250	15	9	0.18	0.47
$\text{Fe}_{25}\text{Ag}_{75}$	600	10	12	6	0.30	0.68
		250	9	6	0.27	0.64
$\text{Fe}_{50}\text{Ag}_{50}$	700	10	12	4	0.80	0.74
		250	7	4	0.73	0.62

Le curva dei cicli di magnetizzazione riproducono essenzialmente i comportamenti già evidenziati per i film uPLD Co-Cu. Il campione con il più basso valore della concentrazione di Fe presenta valori del campo coercitivo e del rapporto a rimanenza relativamente elevati, come predetto dal modello di Stoner-Wohlfarth [56], con un decremento di entrambi i valori all'aumentare della temperatura, così come atteso. Il comportamento magnetico nei film al passaggio dalla frazione volumetrica magnetica del 15% al 25% si discosta naturalmente dai valori esibiti dal modello anzidetto: per entrambe le temperature è osservabile un forte decremento della coercizione (circa il 50%) con un contemporaneo incremento del rapporto a rimanenza. Questi valori tendono poi a permanere anche alle frazioni volumetriche più elevate, come le evoluzioni delle curve di magnetizzazioni esibite in Fig. 3.48 chiaramente denotano.

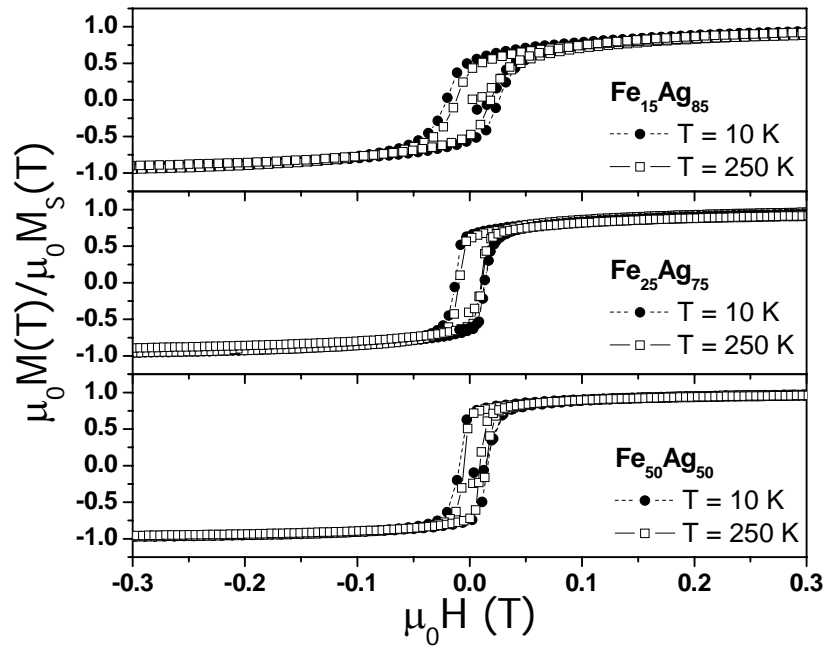


Figura 3.48: Cicli d'isteresi normalizzati dei film nanogranulari Fe-Ag misurati alle temperature di 10 K e 250 K.

La deviazione dal comportamento descritto da Stoner-Wohlfarth in questi sistemi reali prodotti per uPLD è probabilmente da ascrivere alle forti interazioni interparticella. Il quadro microstrutturale già emerso delinea questi film come costituiti da aggregati di nanoparticelle intercalati da non trascurabile volume libero. All'interno degli aggregati le particelle magnetiche possono quindi interagire più o meno intensamente attraverso accoppiamento di scambio, sulla base della distanza che le separa. Pertanto, l'interazione di scambio diviene progressivamente più rilevante al crescere della frazioni volumetriche della componente ferromagnetica. La dimensione delle nanoparticelle costituenti i film è però più grande della lunghezza di scambio (la lunghezza al di sotto della quale interazioni di scambio atomiche dominano i tipici campi magnetostatici, e che per il Fe a temperatura ambiente ha valore di circa 2 nm), comportando quindi un'azione di moderazione sull'interazione di questo tipo. Gli aggregati tenderanno nel loro complesso a comportarsi come singole particelle, dotati nel loro complesso di asse di facile magnetizzazione disposto randomicamente. Interagiranno inoltre l'un l'altro attraverso interazioni dipolari: interazioni che, per distribuzioni random di particelle, generalmente tendono a decrementare il valore della rimanenza al crescere della concentrazione della componente

magnetica. Nei film prodotti per uPLD, l'aumento della concentrazione della componente magnetica determina però l'incremento del numero di queste nanoparticelle presenti nel singolo aggregato, e dunque un loro progressivo avvicinamento, con un contemporaneo incremento delle interazioni di scambio attraverso la superficie di quei granuli a più stretto contatto – incremento in ogni caso moderato, data la considerevole dimensione delle particelle rispetto alla lunghezza di scambio, come già asserito -. Le interazioni di scambio interparticella negli agglomerati, più intense nel passaggio dalla concentrazione del 15% di Fe al 25%, appaiono dunque atte ad elevare il valore della rimanenza, dato che esse favoriscono l'allineamento ferromagnetico degli aggregati e tendono ad allungare verticalmente i cicli d'isteresi lungo la direzione del campo esterno [58], come già citato nel paragrafo 3.7.2 inerentemente ai film Co-Cu prodotti con la medesima tecnica uPLD. Le magnetizzazioni delle nanoparticelle nell'aggregato possono puntare comunque in direzioni leggermente differenti, determinando stati magnetici non uniformi all'interno dello stesso e/o sulla sua superficie. Considerando che gli effetti delle interazioni dipolari e di scambio non sono sempre additivi, è possibile quindi congetturare che sia la prevalenza dell'accoppiamento di scambio - confermata anche dalla quasi invarianza dei valori di rapporto a rimanenza con la temperatura per frazioni volumetriche della componente magnetica superiori al 25% - a determinare la *squareness* che si osserva nei cicli di magnetizzazione (Fig. 3.48) e che caratterizza così peculiarmente i film prodotti per uPLD.

3.8.3 CARATTERIZZAZIONE MAGNETORESISTIVA

Le misure magnetoresistive sono state condotte alla temperatura fissata di 10 K e 250 K applicando campi magnetici sino a valori di 1.5 T e correnti di 2 mA nelle geometrie longitudinale, trasversa e perpendicolare, facendo uso del VSM e con le modalità già descritte nel paragrafo 3.7.3. Anche per i film Fe-Ag, applicando il campo magnetico in un ciclo $0 \rightarrow +1.5T \rightarrow 0 \rightarrow -1.5T$, nessuna rimarchevole isteresi nelle curve magnetoresistive era risolta nei limiti di risoluzione dell'apparato sperimentale impiegato. Le curve del rapporto magnetoresistivo al variare del campo applicato nelle tre configurazioni geometriche, rappresentate nella Fig. 3.49 per il film alla concentrazione di Fe del 15%, esibiscono inequivocabilmente, per entrambe le temperature di misura, le tipiche caratteristiche dell'effetto di magnetoresistenza gigante in sistemi granulari, effetto già riscontrato nei film Co-Cu prodotti per uPLD. Sebbene l'intensità del rapporto magnetoresistivo non è certamente elevata, i valori per ciascun prefissato valore di campo applicato risultano tutti

negativi. L'intensità dell'effetto si incrementa, come atteso, al diminuire della temperatura di misura, quando il contributo allo scattering legato alla presenza di fononi e magnoni risulta estremamente ridotto. La sostanziale sovrapposizione delle curve ai valori più elevati di campo applicato denota il comportamento essenzialmente isotropico dell'effetto magnetoresistivo nei sistemi granulari con pari concentrazione della componente ferromagnetica.

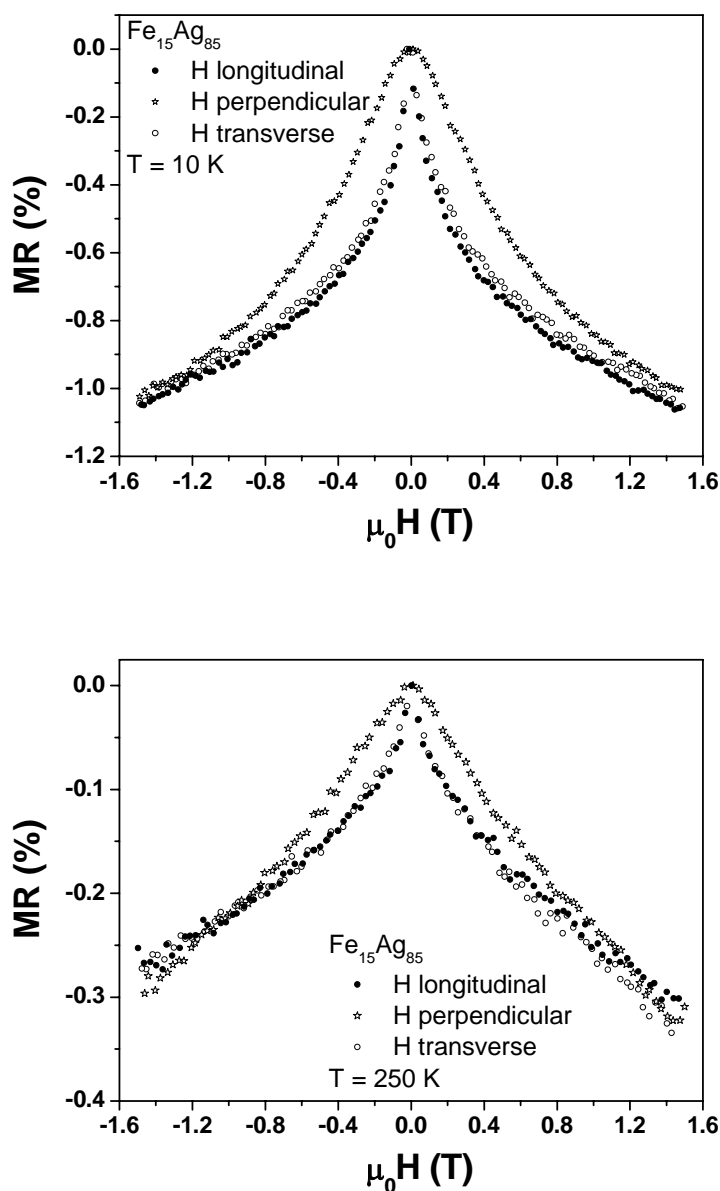


Figura 3.49: Curve di magnetoresistenza relative al film nanogranulare prodotto per uPLD $\text{Fe}_{15}\text{Ag}_{85}$ misurate alle temperature fissate di 10 K (in alto) e 250 K (in basso).

Il decremento dell'effetto GMR, con un contemporaneo incremento di AMR, al crescere della componente ferromagnetica è chiaramente evinto nella Fig. 3.50 , che riporta le curve magnetoresistive nelle tre configurazioni per il campione $\text{Fe}_{25}\text{Ag}_{75}$. In essa è possibile infatti notare la presenza di un cospicuo effetto magnetoresistivo anisotropo in addizione e competizione con la GMR, con una conseguente separazione tra le curve magnetoresistive trasverse e longitudinali. L'effetto AMR domina infatti usualmente a bassi campi, saturandosi rapidamente al crescere del valore di campo magnetico applicato. Unitamente a ciò, la difficile saturazione dell'effetto GMR anche ai valori più elevati di campo applicato determina l'osservabile attraversamento incrociato tra le curve magnetoresistive della configurazione in piano e fuori dal piano.

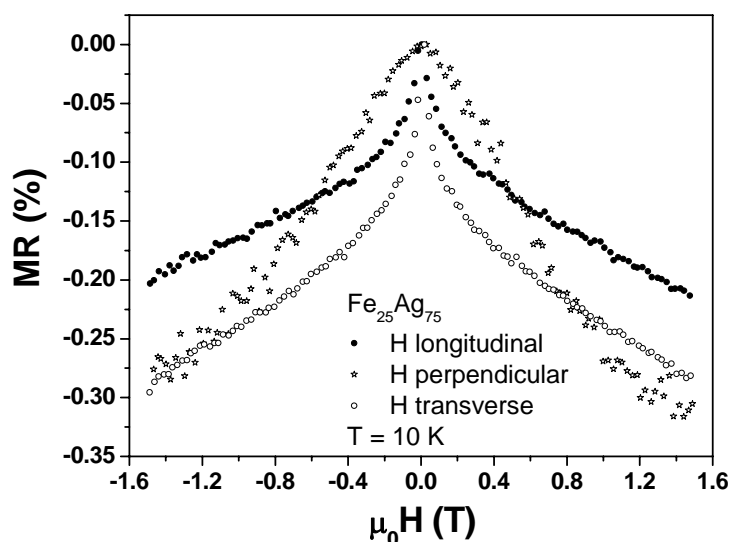


Figura 3.50: Curve di magnetoresistenza del film nanogranulare prodotto per uPLD misurate alla temperatura fissata di 10 K.

Tutte le curve nella configurazione fuori dal piano giacciono visibilmente all'esterno di quelle in piano a bassi valori di campo, manifestazione questa della maggiore difficoltà ad allineare, in un campo esterno perpendicolare al film, i momenti magnetici delle entità artefici dello spin scattering magnetoresistivo. Inoltre, il differente arrotondamento delle curve magnetoresistive nella configurazione di misura perpendicolare nei campioni al 15% della componente magnetiche nei due sistemi Co-Cu e Fe-Ag (vedasi Fig. 3.39 e 3.49) potrebbe preludere all'esistenza di valori distinti della soglia di percolazione magnetica nei due sistemi. Comparando infatti le curve magnetoresistive dei campioni al 15% della

componente magnetica nei due sistemi, il film $\text{Fe}_{15}\text{Ag}_{85}$ esibisce, per un fissato valore di campo e temperatura, un più intenso valore del rapporto magnetoresistivo rispetto a quanto rilevato nel film contenente Co. Ciò può essere determinato, entro un certo qual limite, dal diverso valore delle dimensioni e del rapporto d'aspetto delle nanoparticelle costituenti i film, come le curve magnetoresistive fuori dal piano sembrano confermare per ciò che concerne il grado di forma oblata dei nanogranuli.

I risultati magnetoresistivi per i due sistemi di film nanogranulari Co-Cu e Fe-Ag prodotti per uPLD confermano dunque l'attivazione di un effetto di GMR nei campioni prodotti al di sotto o in prossimità della soglia di percolazione magnetica, indipendentemente dai valori riscontrati della dimensione delle particelle e del loro corrispondente rapporto d'aspetto. Tale processo magnetoresistivo risulta inoltre indipendente dal substrato di deposizione (Kapton o Silicio) e dalla componente magnetica (Co o Fe) impiegata, confermando la bontà della tecnica uPLD quale appropriata ed immediata modalità realizzativa di film nanogranulari in cui possa utilmente sostanzarsi l'effetto GMR.

3.9 COMPARAZIONE CON FILM SOTTILI Fe-Ag PRODOTTI PER PSD

In questo paragrafo si procederà a comparare le caratteristiche magnetiche e magnetoresistive sinora riscontrate nei film uPLD, alle composizioni volumetriche in cui è stato denotato un effetto di magnetoresistenza gigante, con quelle di campioni prodotti attraverso tecniche più tradizionali. Sono quindi presentati i risultati magnetici e magnetoresistivi ottenuti in film granulari Fe-Ag prodotti alle frazioni volumetriche della componente magnetica del 15% e del 25% mediante deposizione DC-magnetron plasma sputtering - tecnica di deposizione cui si è già accennato nel paragrafo 3.3 – in configurazione cosputtering. I film erano depositati su substrati di Si (100) a temperatura ambiente, con una pressione di background nella camera pari a 8×10^{-8} Torr, mentre la pressione di Ar durante la deposizione era fissata a 10 mTorr. I cicli di magnetizzazione qui esibiti sono stati eseguiti a 300 K e 10 K applicando campi magnetici nel piano del film sino a 5 T. I segnali rilevati dal magnetometro sono naturalmente proporzionali alla risposta magnetica dell'intero campione, incluso dunque il contributo derivante dal substrato diamagnetico che si è quindi provveduto a sottrarre, ottenendo così la risposta magnetica del solo film alle due temperature.

Le curve di magnetizzazione isoterma di entrambi i film (vedasi Fig. 3.51 e 3.52) esibiscono caratteristiche superparamagnetiche, con un'assenza di isteresi misurabile ad alta temperatura ed un comportamento ad alti campi lentamente saturante. Anche alla temperatura di 4 K l'isteresi magnetica è difficilmente rilevabile (i valori dei campi coercitivi a questa temperatura per i due campioni con il 15% e 25% di Fe sono pari a 44 e 26 mT, rispettivamente).

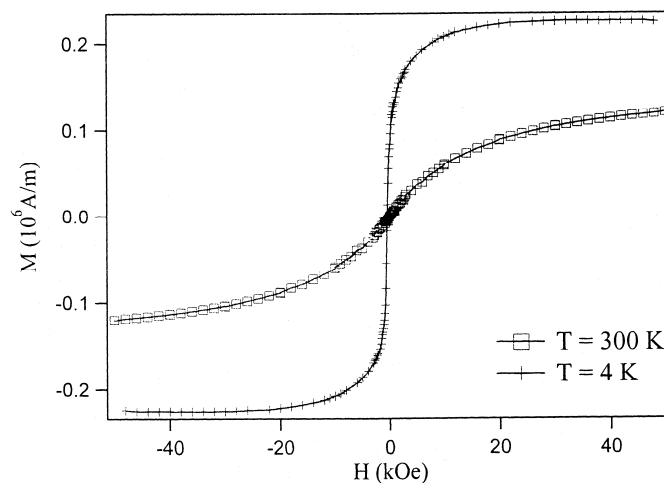


Figura 3.51: Curve di magnetizzazione isoterma per il campione $\text{Fe}_{15}\text{Ag}_{85}$ prodotto mediante tecnica PSD.

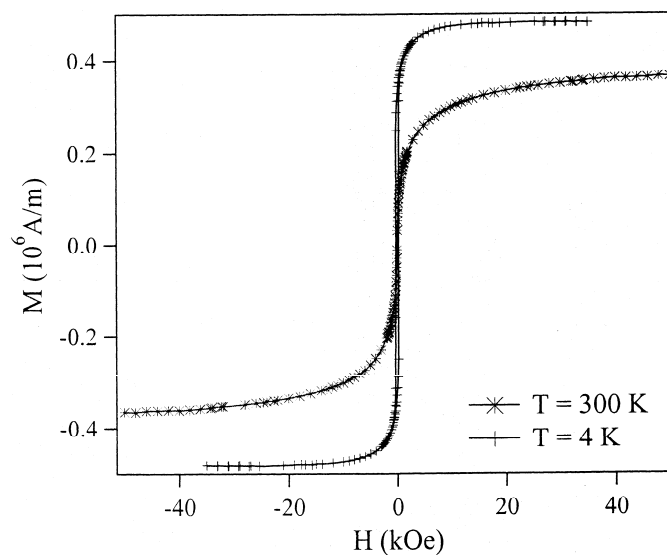


Figura 3.52: Curve di magnetizzazione isoterma per il campione $\text{Fe}_{25}\text{Ag}_{75}$ prodotto mediante tecnica PSD.

Queste caratteristiche magnetiche sono proprie di sistemi costituiti da una fase superparamagnetica interagente [63], originata da deboli interazioni di lungo range fra le nanoparticelle più o meno isolate di metallo ferromagnetico disperso in una matrice ospitante non magnetica. La presenza nei film prodotti per PSD di dimensioni dei nanogranuli componenti tali da originare fenomeni di superparamagnetismo si evince anche dall'entità realmente gigante dell'effetto magnetoresistivo, come chiaramente mostrato dalla Fig. 3.53. Mentre le curve magnetoresistive longitudinali e trasverse sono chiaramente sovrapponibili, in Fig. 3.54 si può notare come la curva perpendicolare sia invece esterna alle curve magnetoresistive in piano, denotando un significativo grado di scostamento dalla sfericità delle nanoparticelle cui è da ascrivere l'effetto GMR osservato. Inoltre, nella stessa Fig. 3.54 può essere notato, alla bassa temperatura fissata per la misura, un piccolo comportamento isteretico a bassi campi nella curva fuori dal piano, indice di qualche anisotropia presente nella struttura. L'effetto GMR si osserva anche nel film alla concentrazione della componente magnetica del 25%, sebbene la sua entità è minore rispetto al film PSD $\text{Fe}_{15}\text{Ag}_{85}$. La diminuzione dell'entità dell'effetto può senz'altro collegarsi al superamento della soglia percolativa, al cui valore di concentrazione si riscontra l'ottimizzazione dell'effetto GMR.

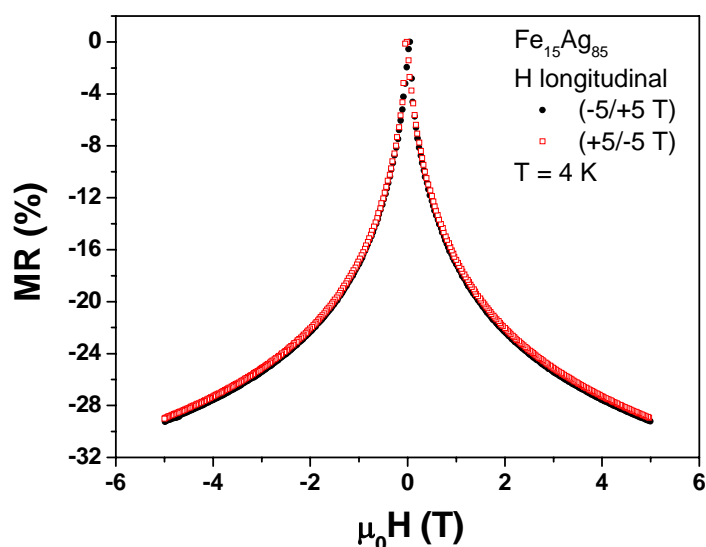


Figura 3.53: Curve di magnetoresistenza longitudinale per il film nanogranulare prodotto per PSD $\text{Fe}_{15}\text{Ag}_{85}$. Le misure sono state eseguite alla temperatura di 4 K applicando uno *sweep* di campo -5/+5/-5 T.

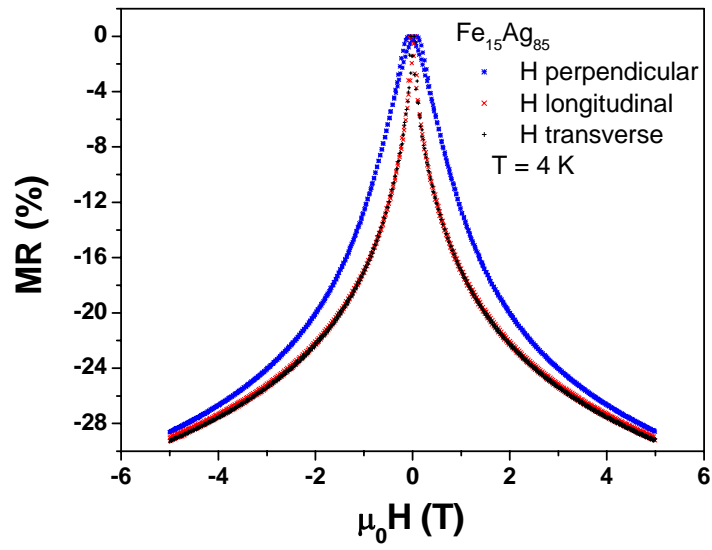


Figura 3.54: Curve di magnetoresistenza per il film nanogranulare prodotto per PSD $\text{Fe}_{15}\text{Ag}_{85}$. Le misure sono state eseguite alla temperatura di 4 K applicando uno *sweep* di campo -5/+5/-5 T.

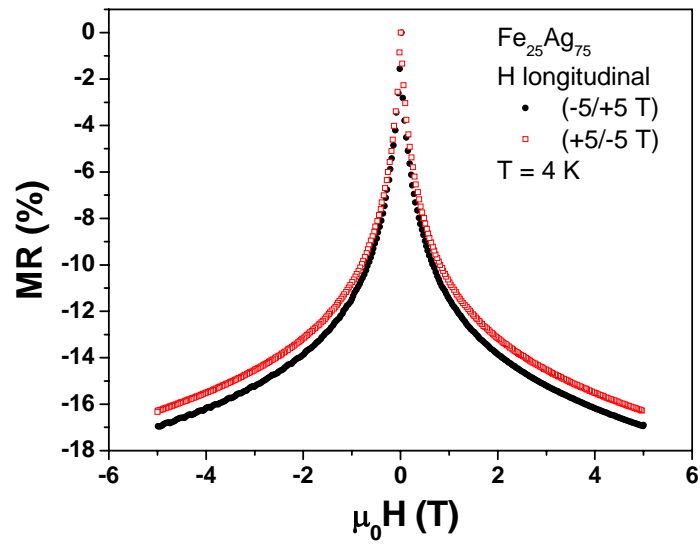


Figura 3.55: Curve di magnetoresistenza longitudinale per il film nanogranulare prodotto per PSD $\text{Fe}_{25}\text{Ag}_{75}$. Le misure sono state eseguite alla temperatura di 4 K applicando uno *sweep* di campo -5/+5/-5 T.

In definitiva, mentre nei film PSD il comportamento superparamagnetico e l'entità dell'effetto magnetoresistivo rendono chiaramente imputabile alle dimensioni delle nanoparticelle magnetiche l'origine dello spin-scattering proprio della GMR, nel caso dei film nanogranulari prodotti per uPLD il comportamento e l'intensità dei cicli di magnetoresistenza, particolarmente a campi applicati superiori ad 1 T, può consentire di esprimere soltanto congetture circa l'origine dell'effetto GMR rilevato. Tali congetture possono esprimersi ritenendo che l'effetto GMR sia prodotto o da piccolissimi nanogranuli (<3 nm) dispersi tra le nanoparticelle oblate più grandi [68,69], oppure dalla presenza di piccole regioni magneticamente disordinate – con dimensioni comparabili al libero cammino medio elettronico e alla lunghezza di diffusione dello spin (cioè il libero cammino medio tra due eventi sequenziali di spin flip) – presenti sulla superficie delle nanoparticelle [63,70-72]. Entrambe queste congetture appaiono coerenti con le forti differenze tra curve magnetoresistive e cicli d'isteresi magnetici osservate nei film prodotti per uPLD.

BIBLIOGRAFIA CAP. 3

- [1] P. Moriarty, Nanostructured materials, Rep. Prog. Phys., 64 (2001) 297.
- [2] R. P. Feynman, *There is plenty of room at the bottom* (1959), <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>, originariamente pubblicato nell'edizione di febbraio 1960 del Caltech Engineering and Science Journal.
- [3] R. P. Blakemore, R. B. Frankel, Magnetic navigation in bacteria, Scient. Am., 245 (1981) 42.
- [4] D. Schüler, Formation of magnetosomes in magnetotactic bacteria, J. Molec. Microbiol. Biotechnol., 1 (1999) 79.
- [5] M. Hanzlik, M. Winklhofer, N. Petersen, Pulsed-field-remanence measurements on individual magnetotactic bacteria, J. Magn. Magn. Mater., 248 (2002) 258.
- [6] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, Magnetic properties of nanostructured materials, Chem. Mater., 8 (1996) 1770.
- [7] R. Skomski, Nanomagnetism, J. Phys.: Condens. Matter, 15 (2003) R841.
- [8] C. L. Chien, Granular magnetic solids, J. Appl. Phys., 69 (1991) 5267.
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C₆₀: buckminsterfullerene, Nature, 318 (1985) 162.
- [10] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, Chem. Phys. Lett., 243 (1995) 49.
- [11] D. Chrisey, G. K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin film*, Wiley-Interscience (1994).
- [12] D. Perez, L. J. Lewis, M. Meunier, Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation, Phys Rev. B, 73 (2006) 134108.
- [13] P. M. W. French, The generation of ultrashort laser pulses, Rep. Prog. Phys., 58 (1995) 169.
- [14] S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, Y. Lereah, Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses, Phys. Rev. B, 69 (2004) 144119.

- [15] G. Ausanio, A. C. Barone, V. Iannotti, L. Lanotte, S. Amoruso, R. Bruzzese, M. Vitiello, Magnetic and morphological characteristics of nickel nanoparticles films produced by femtosecond laser ablation, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 4103.
- [16] T. E. Glover, Hydrodynamics of particle formation following femtosecond laser ablation, *J. Opt. Soc. Am. B*, 20 (2003) 125.
- [17] D. Perez, L. J. Lewis, Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 184102.
- [18] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, G. Ausanio, V. Iannotti, L. Lanotte, Generation of silicon nanoparticles via femtosecond laser ablation in vacuum, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 4502.
- [19] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, X. Wang, Femtosecond laser pulse irradiation of solid targets as a general route to nanoparticle formation in a vacuum, *Phys. Rev. B*, 71 (2005) 33406.
- [20] C. Cheng, X. Xu, Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 165415.
- [21] S. Amoruso, G. Ausanio, A. C. Barone, R. Bruzzese, L. Gragnaniello, M. Vitiello, X. Wang, Ultrashort laser ablation of solid matter in vacuum: a comparison between the picosecond and femtosecond regimes, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 38 (2005) L329.
- [22] S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, N. N. Nedialkov, P. A. Atanasov, Femtosecond laser ablation of nickel in vacuum, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 331.
- [23] S. Noël, J. Herman, T. Itina, Investigation of nanoparticles generation during femtosecond laser ablation of metals, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 6310.
- [24] B. Liu, Z. Hu, Y. Che, Y. Chen, X. Pan, Nanoparticle generation in ultrafast pulsed laser ablation of nickel, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 44103.
- [25] P. P. Pronko, P. A. van Rompay, C. Horvath, F. Loesel, T. Juhasz, X. Liu, G. Mourou, Avalanche ionization and dielectric breakdown in silicon with ultrafast laser pulses, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 2387.

- [26] G. Ausanio, S. Amoruso, A. C. Barone, R. Bruzzese, V. Iannotti, L. Lanotte, M. Vitiello, Production of nanoparticles of different materials by means of ultrashort laser pulses, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 4678.
- [27] J. L. Dorman, D. Fiorani, E. Tronc, Magnetic relaxation in small particles systems, *Adv. Chem. Phys.*, 98 (1997) 283.
- [28] K. O'Grady, A. Bradbury, Particle size analysis in ferrofluids, *J. Magn. Magn. Mater.*, 39 (1983) 91.
- [29] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, L. Lanotte, P. Scardi, M. Vitiello, X. Wang, Synthesis of nanocrystal films via femtosecond laser ablation in vacuum, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18 (2006) L49.
- [30] J. L. Dormann, D. Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles*, Elsevier (1992).
- [31] B. D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley (1972).
- [32] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic domains*, Springer (1998).
- [33] J. M. Choi, S. Kim, I. K. Schuller, S. M. Paik, C. N. Whang, Suppression of magnetic coercivity in thin Ni films near the percolation threshold, *J. Magn. Magn. Mater.*, 191 (1999) 54.
- [34] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, Structural and electrical properties of granular metal films, *Adv. Phys.*, 24 (1975) 407.
- [35] J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Noguès, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, J. P. Jolivet, From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle assemblies, *J. Magn. Magn. Mater.*, 187 (1998) L139.
- [36] D. Kechrakos, K. N. Trohidou, Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 12169.
- [37] M. El-Hilo, R. W. Chantrell, K. O'Grady, Interaction and dimensional effects in micromagnetic models, *J. Appl. Phys.*, 81 (1998) 5582.
- [38] M. El-Hilo, R.W. Chantrell, K. O'Grady, A model of interaction effects in granular magnetic solids, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 5114.
- [39] L. Weil, The texture of fine ferromagnetic particles, *Revs. Modern Phys.*, 25 (1953) 324.

- [40] F. M. Smits, Measurement of sheet resistivities with the four-point probe, Bell System Tech. J., 37 (1958) 711.
- [41] X. Batlle, A. Labarta, Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties, J. Phys. D: Appl. Phys., 35 (2002) R15.
- [42] C. L. Chien, J. Q. Xiao, J. S. Jiang, Giant negative magnetoresistance in granular ferromagnetic systems, J. Appl. Phys., 73 (1993) 5309.
- [43] A. Milner, A. Gerber, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh, Spin-dependent electronic transport in granular ferromagnets, Phys. Rev. Lett., 76 (1996) 475.
- [44] N. F. Mott, E. A. Davies, *Electron process in non-crystalline materials*, Clarendon (1979).
- [45] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductor*, Springer (1984).
- [46] T. R. McGuire, R. I. Potter, Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys, IEEE Trans. Magn., Mag-11 (1975) 1018-1038.
- [47] K. L. Chopra, *Thin film phenomena*, McGraw-Hill (1969).
- [48] A. Gerber, A. Milner, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh, A. Sulpice, Magnetoresistance of granular ferromagnets, Phys. Rev. B, 76 (1997) 475.
- [49] T. J. Jackson, S. B. Palmer, H. J. Blythe, A. S. Halim, Giant magnetoresistance in granular cobalt copper thin films prepared by pulsed laser ablation deposition, J. Magn. Magn. Mater., 159 (1996) 269.
- [50] J. A. Mendes, M. M. Pereira de Azevedo, M. S. Rogalski, J. B. Sousa, Giant magneto-resistive granular films grown by laser ablation, J. Mater. Proc. Tech., 92-93 (1999) 534.
- [51] M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, McGraw Hill (1958).
- [52] T. Nishizawa, K. Ishida, Bull. Alloy Phase Diagrams, 5 (1984) 161.
- [53] M. B. Stearns, Y. Cheng, Determination of para- and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films, J. Appl. Phys., 75 (1994) 6894.
- [54] SPIP™, Image Metrology, <http://www.imagemet.com/WebHelp/spip.htm>.

- [55] G. Ausanio, A. C. Barone, V. Iannotti, P. Scardi, M. D’Incau, S. Amoroso, M. Vitiello, L. Lanotte, Morphology, structure and magnetic properties of $(\text{ Tb}_{0.3}\text{ Dy}_{0.7}\text{ Fe}_2)_{100-x}\text{ Fe}_x$ nanogranular films produced by ultrashort pulsed laser deposition, *Nanotechnology*, 17 (2006) 536.
- [56] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 240 (1948) 599.
- [57] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, Effect of particle size and surface chemistry on the interactions among fine metallic particles, *IEEE Trans. Magn.*, 29 (1993) 2619.
- [58] H. F. Du, A. Du, Effect of exchange and dipolar interactions on the hysteresis of magnetic nanoparticle systems, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 244 (2007) 1401.
- [59] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, Giant magnetoresistive properties in granular transition metals, *IEEE Trans. Magn.*, 29 (1993) 2688.
- [60] J.-Q. Wang and G. Xiao, Transition-metal granular solids: microstructure, magnetic properties, and giant magnetoresistance, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 3982.
- [61] G. Xiao, J. Q. Wang and P. Xiong, Giant magnetoresistance and its evolution in the granular $\text{Fe}_x\text{Ag}_{100-x}$ system ($0 \leq x \leq 100$), *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 420.
- [62] F. Spizzo, E. Angeli, D. Bisero, F. Ronconi, P. Vavassori, P. Allia, V. Selvaggini, M. Coisson, P. Liberto, F. Vinai, GMR as a function of temperature in FeAg granular samples: the effect of magnetic interactions, *J. Magn. Magn. Mater.* 262 (2003) 88.
- [63] P. Allia, M. Coisson, F. Spizzo, P. Liberto, F. Vinai, Magnetic correlation states in cosputtered granular $\text{Ag}_{100-x}\text{Fe}_x$ films, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 54409.
- [64] G. Wen, H. Zhao, J. Zhao, X. X. Zhang, Magnetoresistance in as-deposited CoCu granular films, *Mater. Sci. Eng. C* 16 (2001) 81.
- [65] A. Gerber, , B. Groisman, A. Milner, M. Karpovsky, Spin-dependent scattering in weakly coupled nickel films, *Europhys. Lett.*, 49 (2000) 383.
- [66] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen, *Cohesion in metals*, North-Holland (1988).
- [67] O. Kubaschewski, *Iron-binary phase diagrams*, Springer (1982).

- [68] A. Maeda, M. Kume, S. Oikawa, K. Kuroki, Origin of giant magnetoresistance effect in granular thin films, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6793.
- [69] A. Milner, I. Y. Korenblit, A. Gerber, Effect of magnetic impurities on electronic transport of heterogeneous ferromagnets, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 14821.
- [70] D. Barlett, F. Tsui, D. Glick, L. Lahuon, T. Mandrekar, C. Uher, R. Clarke, Langevin-like giant magnetoresistance in Co-Cu superlattices, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 1521.
- [71] P. Vavassori, E. Angeli, D. Bisero, F. Spizzo, F. Ronconi, Spin-dependent transport in granular films with mixed length-scale magnetic coherence, *J. Magn. Magn. Mater.* 262 (2003) 52.
- [72] C. Bellouard, B. George, G. Marchal, Giant magnetoresistance study of granular Co-Fe/Ag thin films: correlation with magnetization, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 7239.

Capitolo 4

CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

In questo capitolo sono brevemente riepilogati i principali risultati conseguiti, le opportune modalità d'impiego dei materiali sviluppati e alcuni possibili percorsi di approfondimento ed ottimizzazione futuri.

4.1 MATERIALI MICROCOMPOSITI ELASTORESISTIVI

La molteplicità degli itinerari d'indagine scientifica sinora attivati su materiali compositi costituiti da elastomero e microparticelle conduttive disperse in esso confermano chiaramente che l'effetto di accoppiamento tra deformazione elastica e conduzione elettrica è certamente attivo in questa classe di materiali eterogenei. Lo studio presentato ha sistematicamente indagato le diverse condizioni resistive indotte al variare della concentrazione di particelle conduttive nella matrice siliconica. È stato quindi mostrato come, in corrispondenza di piccole deformazioni tali da permettere di variare la densità delle cariche conduttive nell'intorno della soglia di percolazione, sono ottenibili elevati valori di strain sensitivity ($|\Delta\rho/\Delta|\varepsilon|\cong 10^6 \Omega\text{cm/ppm}$), competitivi rispetto a quanto esibito da altri sistemi sensori basati sulla piezoelettricità o la piezoresistività standard. I risultati sperimentali sinora conseguiti su tali materiali elastoresistivi, in termini di reversibilità e di variazione “gigante” di resistività, appaiono dunque promettenti ai fini di un loro impiego, ad esempio, in rilevatori d'allarme attivati da una deformazione e più in generale in sensori d'impatto. La molteplicità delle condizioni di lavoro cui la tipologia di materiale si adatta risulta ulteriore fattore premiante: la modellabilità dell'elemento sensore ne determina una più facile adattabilità agli oggetti da monitorare; la matrice elastomerica può essere costituita da materiale non invasivo, adatto ad applicazioni in campo medico-biologico (come sensore di ritmi cardiaci e/o respiratori); la matrice potrebbe ulteriormente essere costituita da materiale assorbente selettivo, capace di deformarsi alla presenza di particolari componenti nell'atmosfera di lavoro (applicazioni in rilevatori d'allarme per gas o sensori d'inquinamento). Interessanti sviluppi d'indagine potrebbero derivare dall'uso di particelle sferiche e monodisperse, le quali potrebbe condurre ad un incremento della reversibilità del processo di deformazione, mentre la riduzione delle particelle a dimensioni nanometriche dovrebbe migliorare il controllo della soglia di

deformazione. I nuovi compositi elastoresistivi potrebbero inoltre costituire il cuore di sensori non di deformazione, ma dei campi che la determinino. I risultati preliminari ottenuti dalle misure operate in presenza di un campo magnetico esterno, su elementi elastoresistivi prodotti con particelle contemporaneamente conduttive e ferromagnetiche, palesano un ulteriore effetto di accoppiamento tra deformazione elastica e magnetoresistenza. Il campo magnetico esterno orienta e compatta la carica particellare magnetica, inducendo nella matrice elastica una diversa configurazione geometrica di equilibrio energetico, con conseguente variazione della conducibilità elettrica. Le origini di tale effetto, peraltro di non elevata intensità almeno per questa classe di materiali, apparirebbero derivare, nel presente studio, dalla presenza di un gradiente di campo capace di indurre deformazioni di volume e quindi modifiche all'assetto dei cammini conduttivi presenti nel materiale. Ulteriori indagini, da svolgersi in completa assenza di disuniformità del campo esterno applicato, dovrebbero consentire di fare luce su questo fenomeno. L'uso di gel in sostituzione degli attuali elastomeri impiegati in qualità di matrice potrebbe fornire ulteriori futuri sviluppi a questo campo d'indagine [1]. È opportuno osservare, infine, che una deformazione di volume in un composito elastico commisto con cariche conduttive risulta teoricamente sollecitabile anche come effetto di un gradiente di campo elettrico, da cui il potenziale sviluppo di un sensore di campo elettrico.

4.2 NANOCOMPOSITI MAGNETORESISTIVI

I film nanogranulari prodotti mediante tecnica uPLD costituiscono materiali di nuova generazione, dotati di interessanti proprietà magnetiche ed elettriche, oltre ad inusuali comportamenti magnetoresistivi in conseguenza delle peculiari caratteristiche strutturali legate all'innovativa tecnica di ablazione utilizzata.

Le caratteristiche strutturali riscontrate nei film ottenuti per ablazione con impulsi laser ultraveloci possono riassumersi nei seguenti punti salienti:

- differentemente da quanto ottenibile con altre tecniche, questi film sono costituiti da nanoparticelle che riproducono fedelmente la stechiometria del target genitore, presentando tra le stesse una coalescenza scarsa o praticamente assente;

- la forma delle particelle è assimilabile ad un ellissoide oblato, con la sezione maggiore per lo più orientata parallelamente al substrato di deposizione;
- le dimensioni medie delle particelle depositate sono tali da garantire un comportamento magnetico di singolo dominio;
- tra le particelle è riscontrabile una significativa presenza di volume libero.

Le preminenti proprietà magnetiche e di trasporto elettrico derivanti dalle caratteristiche strutturali sopra elencate possono riassumersi in

- forte *squareness* dei cicli di magnetizzazione, riscontrata per i campioni la cui frazione volumetrica della componente ferromagnetica supera la soglia percolativa magnetica; detta squadratura è contraddistinta da un elevato valore del rapporto a rimanenza ed un medio valore del campo coercitivo;
- presenza di un rilevabile effetto di magnetoresistenza gigante nei campioni prossimi alla soglia di percolazione topologica, con valori ottimali di tale effetto riscontrati nei film con concentrazione di circa il 15% della componente magnetica.

Tali proprietà collocano questi nuovi materiali in un ambito di potenziale utilizzo per applicazioni in sensoristica e nel data storage. In particolare, l'effetto magnetoresistivo gigante potrebbe preludere ad un loro impiego in testine di lettura alternative rispetto alle attuali spin-valve, mentre gli elevati valori della magnetizzazione a rimanenza, il medio campo coercitivo e la dimensione nanometrica delle particelle a singolo dominio costituiscono i presupposti per lo sviluppo di economici supporti per registrazione magnetica ad alta densità. Nella consapevolezza che una piena comprensione delle proprietà di tali sistemi è certamente ben nascosta dalla complessità della loro microstruttura, la riduzione delle dimensioni delle nanoparticelle sino a valori inferiori a 5 nm - obiettivo questo potenzialmente conseguibile attraverso tecniche che prevedono l'uso di un secondo fascio laser opportunamente sincronizzato così da colpire le nanoparticelle prodotte dal primo durante il loro volo dal target al substrato [2] - potrebbe permettere di pervenire alla realizzazione di film sottili bimetallici nanogranulari caratterizzati, nei campioni prodotti con concentrazioni tali da ritrovarsi alla soglia di

percolazione magnetica, da magnetoresistenza gigante d'intensità ben più elevata di quanto sinora riscontrato. Alla realizzazione di questo obiettivo potrebbe contribuire un'ulteriore attenta e selettiva scelta degli elementi metallici componenti il target: in particolare, prevedendo la contemporanea presenza nei film di cobalto ed argento, elementi metallici dotati all'equilibrio della maggiore reciproca immiscibilità alle temperature d'interesse, oppure indagando sui risultati di un utilizzo di tre elementi componenti in alternativa ai più consueti composti bimetallici. Ulteriori misure di magnetotrasporto volte ad accertare la presenza di un contemporaneo effetto Hall straordinario in queste strutture, potrebbero inoltre rilevare intensità di esso non comuni. L'ottimizzazione dell'anisotropia di forma delle nanoparticelle e della loro distanza di separazione morfologica e magnetica potrebbe altresì rendere possibile la produzione di aggregati di particelle di singolo dominio dotati di sensibili valori dei campi di coercizione e saturazione unitamente a valori molto elevati del rapporto a rimanenza, qualità queste molto apprezzate nella tecnologia delle memorie magnetiche.

In conclusione, si ritiene utile elencare i lavori, a tutt'oggi pubblicati, collegati all'attività di ricerca sviluppata lungo il corso del dottorato, a riprova dell'interesse che gli studi approfonditi e descritti nella presente tesi hanno suscitato nella comunità scientifica:

- 1) G. Ausanio, A.C. Barone, V. Iannotti, G.P. Pepe, L. Lanotte, **C. Campana**, C. Luponio - Giant resistivity change induced by strain in a composite of conducting particles in an elastomer matrix - *Sensors and Actuators A* 127 (2006) 56–62;
- 2) G. Ausanio, **C. Campana**, C. Hison, V. Iannotti and L. Lanotte - Linearity of the direct elastomagnetic effect: evaluation and limits – *Smart Materials and Structures* 16 (2007) 570-574;
- 3) S. Amoruso, G. Ausanio, A.C. Barone, **C. Campana**, X. Wang – Nanoparticles size modifications during femtosecond laser ablation of nickel in vacuum – *Applied Surface Science* 254 (2007) 1012-1016;
- 4) V. Iannotti, S. Amoruso, G. Ausanio, A.C. Barone, **C. Campana**, C. Hison, X. Wang – Magnetic/non-magnetic nanoparticles films with peculiar properties produced by ultrashort pulsed laser deposition - *Applied Surface Science* 254 (2007) 1053-1057;

- 5) V. Iannotti, G. Ausanio, S. Amoruso, A.C. Barone, **C. Campana**, C. Hison and L. Lanotte – Peculiar properties of nanogranular $\text{Ni}_x\text{Si}_{100-x}$ magnetic films obtained by ultrashort pulsed laser deposition - Applied Physics A – to be published;
- 6) V. Iannotti, S. Amoruso, G. Ausanio, A.C. Barone, **C. Campana**, C. Hison and L. Lanotte - Evidence of giant magnetoresistance effect in heterogeneous nanogranular films produced by ultrashort pulsed laser deposition - Journal of Materials Processing Technology - to be published;
- 7) V. Iannotti, G. Ausanio, **C. Campana**, F. D'Orazio, C. Hison, F. Lucari, L. Lanotte – Magnetic anisotropy in Ni-Si nanoparticles films produced by ultrashort pulsed laser deposition - Journal of Magnetism and Magnetic Materials - to be published.

BIBLIOGRAFIA CAP. 4

- [1] Z. Varga, G. Filipcsei, A. Szilágyi, M. Zrínyi, Electric and magnetic field-structured smart composites, *Macromol. Symp.*, 227 (2005) 123.

- [2] S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, G. Ausanio, L. Lanotte, Laser-induced modification of the size distribution of nanoparticles produced during ultrashort laser ablation of solid targets in vacuum, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40 (2007) 1253.

Appendice

TECNICHE SPERIMENTALI

In questa appendice sono brevemente riepilogate e descritte le principali tecniche di caratterizzazione strutturale, morfologica, magnetica e di magnetotrasporto impiegate. In particolare, nel primo paragrafo sono espressi i principi fisici che regolano il processo diffrattivo a raggi X, nel secondo sono delineate i possibili usi del microscopio a forza atomica, mentre nel terzo ed ultimo paragrafo sono dettagliate le modalità d'impiego del magnetometro a provino vibrante. Altre tecniche qui non esplicitamente indicate sono già state descritte nel corpo della tesi.

A.1 DIFFRAZIONE A RAGGI X

La diffrazione dei raggi X è senza dubbio la tecnica più importante e diffusamente adoperata nella chimica dello stato solido ai fini della caratterizzazione ed identificazione dei materiali cristallini e per la determinazione della loro struttura cristallina [1, 2]. Quando un fascio di raggi X colpisce un insieme di atomi, si ha un fenomeno di diffusione o scattering ad opera degli elettroni degli atomi colpiti. In particolari condizioni, quando sono verificate delle specifiche relazioni geometriche, tutti gli effetti di diffusione coerente si rafforzano in certe direzioni annullandosi in altre. Questo fenomeno, detto di diffrazione, è studiato sia nei suoi termini geometrici, sia nell'intensità che ne deriva. La geometria degli effetti di diffrazione dipende dalle dimensioni del reticolo diffrangente e dalle sue caratteristiche generali. Si dimostra che la diffrazione dei raggi X ad opera di un reticolo cristallino può essere descritta come la riflessione da parte dei piani reticolari, caratterizzati da indici di Miller h, k, l e dalla distanza interplanare d_{hkl} quando è verificata la nota legge di Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

dove θ è l'angolo di incidenza dei raggi X, n è l'ordine di diffrazione e λ la lunghezza d'onda della radiazione impiegata. Da tale legge segue che, note le costanti della cella elementare, la sua orientazione rispetto alla direzione di incidenza dei raggi X e la lunghezza d'onda della radiazione impiegata, le direzioni dello spazio lungo cui possono avvenire le riflessioni risultano univocamente determinate. Se il campione cristallino si

presenta nella forma di polveri, una tecnica comunemente impiegata è quella da Debye e Sherrer-Hull, nota appunto come “metodo delle polveri” (Fig. A.1). Essa impiega un fascio monocromatico di raggi X il quale investe un numero molto elevato di piccoli cristalli orientati a caso, così da poter ammettere che essi assumano tutti i possibili orientamenti e che questi siano ugualmente probabili. Esisterà sempre, dunque, un certo numero di cristalli disposti in modo tale da soddisfare la legge di Bragg, così da ottenere su un'unica pellicola la registrazione dei massimi di intensità rifratta.

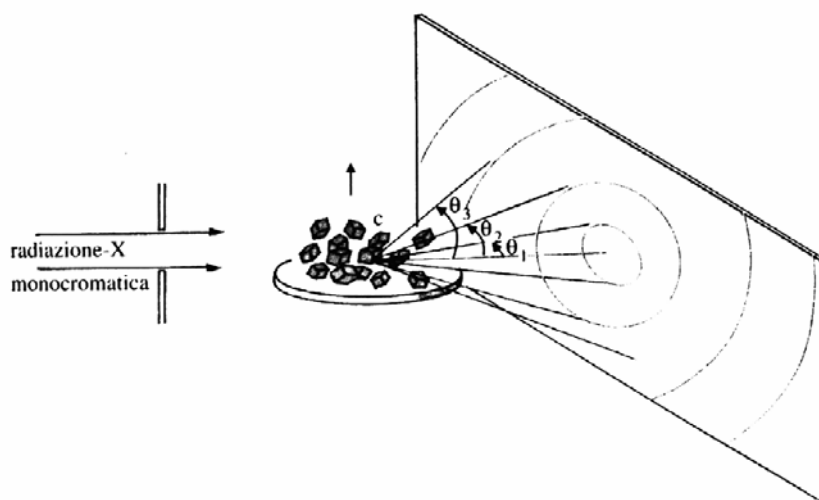


Figura A.1: Metodo delle polveri per la diffrazione dei raggi X.

Il principio di funzionamento dei moderni spettrometri a raggi X si fonda appunto sull'applicazione della legge di Bragg. Generalmente, i diffrattometri realizzano spettri con dei tempi di conteggio di 10 s per angolo, con un passo in θ di 0.1° in un intervallo di misure solitamente compreso tra 10° e 90° , utilizzando la lunghezza d'onda K_α del rame: $\lambda_{Cu} = 0.15405$ nm. Il diffrattometro impiegato in questo studio è quello Bragg-Brentano, di tipo orizzontale $\theta/2\theta$, in riflessione, il cui schema è riportato in Fig. A.2. Detto spettrometro consta essenzialmente di un sistema per la produzione di raggi X monocromatici (generatore, L) (la cui monocromaticità è ottenuta mediante riflessione da un cristallo sotto angolo prefissato); un alloggiamento per il provino da esaminare, il quale può ruotare micrometricamente (P); un detector (I) a scintillazione capace di rilevare l'intensità in tutte le direzioni; un sistema di registrazione dell'intensità e di elaborazione dati, per l'immediato riconoscimento della struttura e delle forme cristalline già note. Il detector si muove lungo il cerchio goniometrico H intorno all'asse P, mentre il campione ruota intorno allo stesso asse con velocità dimezzata, in modo da rimanere tangente al

cerchio focalizzatore K, il cui raggio diminuisce all'aumentare dell'angolo. Il fascio incidente è delimitato da slitte divergenti ($\gg 1^\circ - 0.25^\circ$) e quello diffratto dal campione piatto è raccolto da slitte riceventi ($0.05^\circ - 0.2^\circ$) poste frontalmente al rivelatore. Sistemi di slitte Soller (lamine di acciaio disposte parallelamente con fine spaziatura) sono utilizzati per ridurre la divergenza assiale. Negli strumenti dotati di maggiori funzioni, un monocromatore (cristallo curvo di grafite pirolitica) montato dopo le slitte riceventi permette di eliminare il contributo della radiazione $K\beta$ e la fluorescenza indesiderata dal campione.

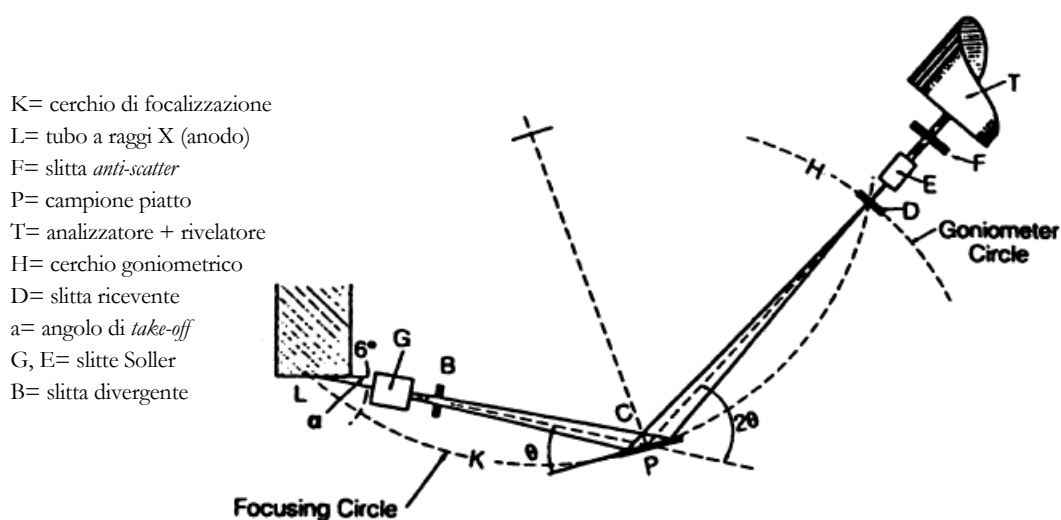


Figura A.2: Schema di un diffrattometro Bragg-Brentano.

Ogni sostanza micro- o nanocristallina esplicita uno spettro di diffrazione caratteristico, in quanto la serie di valori delle distanze interplanari d e le corrispondenti intensità diffratte dipendono dalla struttura e dalla composizione chimica della sostanza stessa. Ne consegue che lo spettro di diffrazione dei raggi X è indicativo del particolare elemento o del composto presente, da solo o in miscela, nel campione. Come gli spettri di emissione ad assorbimento sono l'impronta digitale energetica della specie atomica o molecolare presa in considerazione, allo stesso modo gli spettri di diffrazione dei raggi X sono l'impronta digitale topologica dell'allocatione geometrica degli atomi del solido esaminato [75, 76]. La tecnica di diffrazione dei raggi X è stata impiegata principalmente per individuare la fase o le fasi cristalline presenti nei film nanogranulari prodotti per uPLD. Per l'identificazione delle fasi cristalline incognite sono state utilizzate delle biblioteche di schede, note come schede JCPDS del "International Center for Diffraction Data", che contengono i dati riepilogativi dei diffrattogrammi di circa 35000 materiali inorganici.

A.2 MICROSCOPIA A SCANSIONE DI FORZA

Un lungo percorso è stato compiuto nello scorso secolo dal momento in cui apparve la teoria di Frenkels [3], nella quale si correlano la corrente elettrica e la dipendenza esponenziale della distanza d nel fenomeno di tunnelling nel vuoto, sino alla più elegante esposizione dell'architettura di un microscopio tunnelling a scansione (STM: Scanning Tunnelling Microscopy) svolta da Binnig ed altri [4].

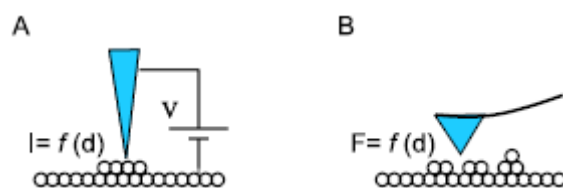


Figura A.3: (A) Schema di un STM, in cui il segnale di feedback è costituito dalla corrente (I). (B) Schema di un AFM, in cui il segnale di feedback è invece una forza.

Su tali basi si sviluppa successivamente la microscopia a scansione di forza (SFM: Scanning Force Microscopy), più comunemente nota come microscopia a forza atomica (AFM: Atomic Force Microscopy) [5], che costituisce oggi una delle più recenti microscopie a sonda. Tale tecnica, infatti, sonda la superficie del campione con una punta sottile conformata a piramide, di qualche micron di lunghezza e raggio di curvatura apicale inferiore ai 5 nm. La punta è posizionata all'estremità libera di un *cantilever* lungo da 100 a 200 mm che deflette a causa delle forze interagenti tra la superficie del campione e la punta, attive durante il moto di scansione di quest'ultima lungo lo stesso campione. La misura della deflessione, che può essere dell'ordine degli Ångström, viene eseguita solitamente mediante metodi ottici che implicano l'uso di un laser. Il metodo più comunemente usato è quello della leva ottica: un fascio laser riflesso dal *cantilever* incide su un fotorivelatore a 4 quadranti e dalla differenza tra le 4 fotocorrenti è ottenuta la deviazione angolare del *cantilever* dalla posizione di zero, consentendo così di risalire alla sua deflessione e quindi alla forza agente su esso. Il microscopio è munito di un controllore feedback che mantiene costante la deflessione del cantilever. In questo modo la punta è costretta a seguire le irregolarità della superficie del provino stesso. Si ottengono, così, delle immagini della topografia superficiale dei campioni indagati. L'AFM può rilevare variazioni nella topografia verticale di superficie più piccole delle dimensioni stesse della sonda.

Il movimento della punta o del campione viene realizzato attraverso uno scanner costituito da un materiale ceramico piezoelettrico, che si espande e si contrae proporzionalmente alla differenza di potenziale applicata. Lo scanner raggiunge una risoluzione spaziale nelle tre direzioni (x, y, z) inferiore agli Ångstrom. Lo schema di un microscopio AFM è riportato in Fig. A.3.

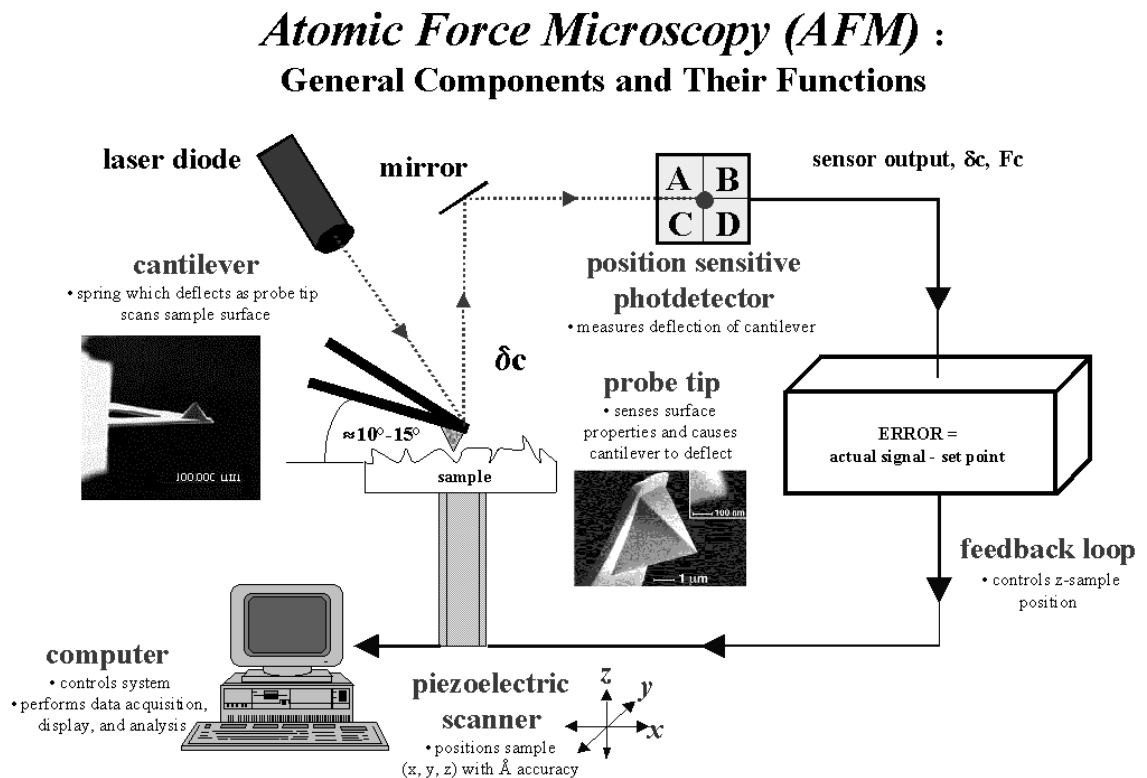


Figura A.3: Schema di un microscopio AFM.

Diverse forze contribuiscono alla deflessione del cantilever in un AFM, a seconda del regime in cui esso opera. Le principali modalità di funzionamento sono:

- contatto
- *tapping*
- non-contatto

Il **regime di contatto** è la modalità di funzionamento più diffusa dell'AFM. In essa la punta e il campione restano strettamente adiacenti durante la scansione (distanze di pochi Ångstrom tra punta e superficie), e ciò lascia prevalere forze repulsive. Operando in contatto è possibile realizzare alte velocità di scansione. Questo metodo è inoltre l'unico che consente di ottenere immagini con risoluzione atomica, oltre che permettere di seguire

agevolmente grandi variazioni nella topografia. Tra i principali inconvenienti continuo contatto col campione occorre citare l'insorgere di forze tangenziali e - laddove si operi in aria alle condizioni ambiente - di forze capillari dovute allo strato liquido adsorbito sul campione. Tali forze possono distorcere le caratteristiche dell'immagine e persino danneggiare il substrato.

Gli inconvenienti del metodo di contatto sono risolti operando in **modalità tapping**. In tale regime, il *cantilever* compie la scansione della superficie oscillando con frequenza prossima a quella di risonanza. La punta è posta in contatto col campione solo per frazioni molto piccole del suo periodo in oscillazione, consentendo una drastica riduzione delle forze tangenziali e capillari. L'ampiezza delle oscillazioni, essendo influenzata dalle forze repulsive tra punta e campione, permette di risalire alla sua topografia. E' possibile, inoltre, seguire le variazioni della fase delle oscillazioni rispetto al valore impostato (Fig. A.4). Tali variazioni, essendo legate principalmente alle proprietà viscoelastiche e alla durezza, consentono di individuare nel campione la presenza di fasi diverse e di contaminanti superficiali.

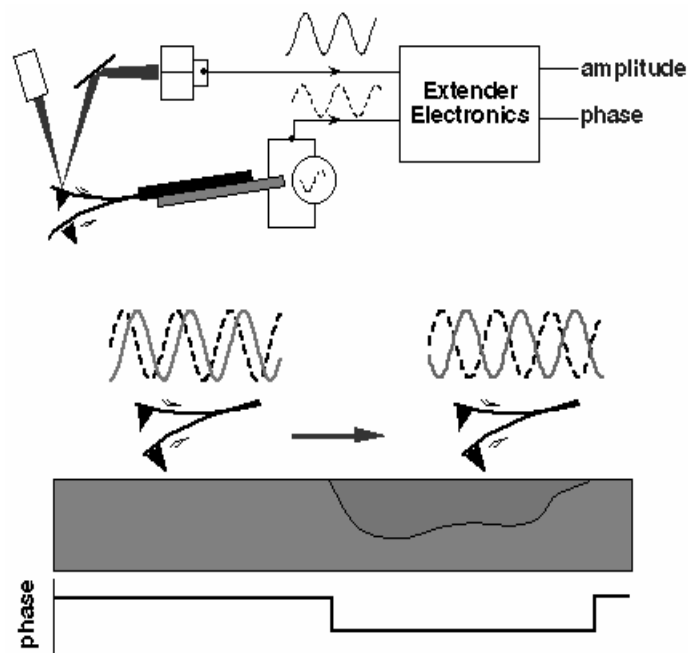


Figura A.4: Schema dell'acquisizione di un'immagine di fase.

Un'ulteriore modalità per acquisire immagini con l'AFM è quella di **non-contatto**. In essa il *cantilever* è posto in oscillazione ad una distanza dal campione tale che non si presenti affatto contatto tra quest'ultimo e la punta. La topografia è prodotta attraverso le forze di Van der Waals attrattive agenti tra essi.

La microscopia a forza atomica è largamente usata nello studio dei materiali magnetici, per analizzarne non solo la topografia, ma anche per acquisire informazioni sulla forma e la dimensione dei domini. In quest'ultimo caso si parla anche di Microscopia a Forza Magnetica (MFM: Magnetic Force Microscopy). Le punte usate nella MFM sono rivestite con un materiale ferromagnetico e, pertanto, effettuando un moto di scansione sul campione, risentono di interazioni magnetiche. Queste sono quindi rilevate attraverso una misura della variazione della frequenza di risonanza, dell'ampiezza o della fase delle oscillazioni del *cantilever*. Le immagini magnetiche vengono acquisite operando, generalmente, in **modalità *lift*** (Fig. A.5), caratterizzata dall'esecuzione di due scansioni successive sul campione: la prima è realizzata in contatto per determinarne la topografia; la seconda, invece, viene acquisita, sollevando la punta ad un'altezza nota, consentendo di determinare le proprietà del materiale (magnetiche, elettriche, etc.). In tal modo è possibile eliminare qualunque effetto della topografia sull'immagine magnetica.

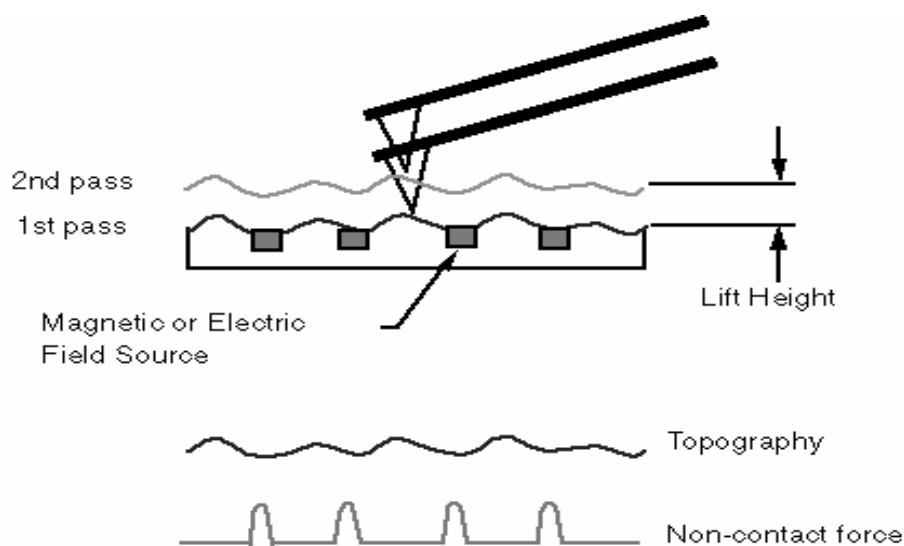


Figura A.5: Schema della modalità *lift*.

Come descritto, dunque, diverse forze contribuiscono alla deflessione del cantilever in un AFM. Laddove esso operi in regime di non-contatto (distanze tra la punta e il campione superiori a 10\AA) la topografia è prodotta da forze di Van der Waals attrattive, elettrostatiche, magnetiche o capillari. Se il microscopio opera in contatto (distanze di pochi Ångstrom tra punta e superficie) prevalgono, invece, forze repulsive.

A.3 APPARATO PER MISURE MAGNETOMETRICHE E DI MAGNETOTRASPORTO

Il momento magnetico totale dei campioni in funzione del campo magnetico applicato e della temperatura è stato misurato utilizzando un magnetometro del tipo VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Con esso si misura la variazione del flusso magnetico mediante delle bobine di pick-up. Tale variazione di flusso è provocata da uno spostamento periodico del provino tra le bobine che produce in esse una f.e.m. alternata la cui ampiezza è proporzionale al momento magnetico, in base alle relazioni che governano l'induzione elettromagnetica [4]. Il campione da indagare è posto nel dispositivo illustrato in Fig. A.6, fissato a sua volta, mediante sottili strisce di Teflon, all'estremità inferiore di un'asta rigida che lo pone tra le due bobine di pick-up. Un sistema di posizionamento del provino consente di ottimizzarne la disposizione tra le bobine. Il provino viene fatto oscillare tipicamente ad una frequenza di 55 Hz con un'ampiezza di 1.5 mm. Un amplificatore *lock-in* è accordato alla frequenza di vibrazione usando un segnale di riferimento proveniente dal *controller* del vibratore. Esso rileva e amplifica esclusivamente il segnale in fase al riferimento estraendolo dalla f.e.m. proveniente dalle bobine di pick-up, massimizzando in tal modo il rapporto segnale-rumore. Una bobina superconduttrice, costituita da filamenti di Niobio-Titanio (NbTi) in una matrice stabilizzante di rame, fornisce un campo magnetico applicato fino a 9 Tesla orientato parallelamente alla direzione di oscillazione [5]. Il campione è posto in un ambiente nel quale la temperatura è controllata regolando opportunamente ed automaticamente il flusso di elio gas freddo proveniente dal criostato, riempito di elio liquido, nel quale è immerso il magnete superconduttore. La variazione della temperatura, tra 4 K e 300 K, è attivabile mediante l'ausilio di una resistenza riscaldante. Il campo applicato e la temperatura del provino possono essere controllati mediante computer. Quest'ultimo può registrare i dati relativi al momento magnetico totale del campione in funzione del campo, della temperatura oppure del tempo. La risoluzione dell'apparato è dell'ordine di 10^{-6} emu.

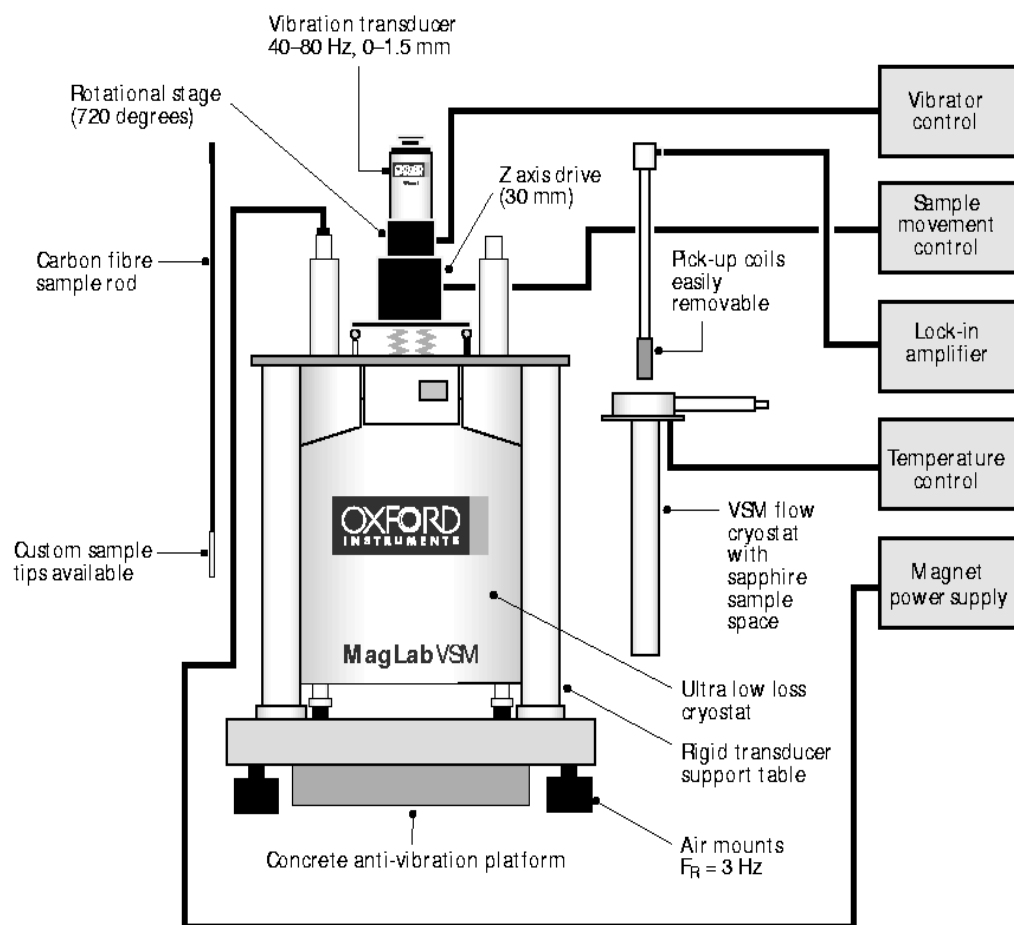


Figura A.6: Schema a blocchi del VSM.



Figura A.7: Foto d'insieme del sistema VSM.

Il VSM è inoltre integrato da una sonda statica delle proprietà elettriche, schematizzata nella Fig. 3.30, attraverso la quale eseguire misure di magnetotrasporto. La sonda, da collocare nella camera a temperatura variabile (VTI) che opera in modalità di flusso continuo, è progettata per consentire l'allocazione dei campioni secondo due orientazioni, parallela e perpendicolare al campo magnetico, essendo le connessioni elettriche disponibili in entrambe le configurazioni. I terminali che si corrispondono nelle due orientazioni sono connessi in parallelo ed alla parte superiore del connettore, consentendo per ciascun campione un'unica connessione elettrica non dipendente dall'orientazione prescelta. Un adattatore per circuiti integrati dotato di 28 piedini è fornito per consentire l'allocazione e la connessione elettrica dei campioni. Questi sono inclusi in una cella provvista di due alloggiamenti disposti a 0° e 90° rispetto all'asse della sonda: un sensore di temperatura (Cernox), implementato nella stessa cella, è utilizzato per monitorare la stabilità del VTI. Per ridurre un possibile gradiente termico tra il campione montato a 90° ed il sensore della cella, l'estremità inferiore della sonda prevede l'inserimento di un involucro (*end cap*) avente la funzione di schermare il campione dal raffreddamento diretto causato dal flusso di elio gas in ingresso al VTI.

BIBLIOGRAFIA APPENDICE

- [1] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons (1985).
- [2] M. M. Woolfson, *An Introduction to X-ray Crystallography*, Cambridge University Press (1970).
- [3] J. Frenkel, On the electrical resistance of contacts between solid conductors, *Phys. Rev.*, **36** (1930) 1604.
- [4] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982) 57.
- [5] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- [6] S. Foner, A versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer, *Rev. Sci. Instr.*, **30** (1959) 548.
- [7] M. Springford, J. R. Stockton, W. R. Wampler, A vibrating sample magnetometer for use with a superconducting magnet, *J. Phys. E*, **4** (1971) 1036.